NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. A. ÉTARD,

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

RÉPÉTITEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

PROFESSEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1894

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. A. ÉTARD.

De 1875 à 1894, nous avons publié une série de Notes ou Mémoires soit aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, soit aux *Annales de Chimie et de Physique*. Pendant vingt ans, ces recherches ont porté sans interruption sur des questions appartenant aux diverses branches de la Chimie. Il suffira d'en rappeler brièvement quelques-unes.

En 1877, nous avons introduit en Chimie organique une nouvelle méthode générale d'oxydation qui rapidement est devenue classique et permet de transformer régulièrement les groupes méthyle en fonctions aldéhydiques. C'est encore aujourd'hui la seule méthode d'oxydation dont la théorie soit connue et approfondie et qui conduise sûrement à des transformations prévues.

Pendant dix ans, de 1883 à 1893, nous avons poursuivi l'étude des questions complexes de la solubilité des sels dans différents liquides.

En représentant ces phénomènes par un nouveau système de lignes comprises entre des limites de température très étendues, nous avons pu découvrir dans ces actions de solubilité une série de phénomènes généraux qui avaient échappé jusqu'à ce jour aux premiers observateurs disposant d'expériences moins nombreuses.

A cet ensemble de recherches appartiennent les droites de solubilité *constante*, celles qui décroissent jusqu'à devenir *nulles* et les nombreux cas de solubilité de sels ou de matières organiques *dirigées* vers le point

de fusion ignée, alors même que eelui-ci, par suite de l'élévation de latempérature, ne saurait être atteint.

Toutefois, dans de nombreux eas aecessibles à l'expérience, nous avons démontré que la limite extrême et réelle de la solubilité à saturation était le point de fusion.

Plus récemment en 1892, nous avons entrepris un travail d'ensemble sur les prineipes ehlorophylliens des végétaux supérieurs. Une méthode d'analyse immédiate de ees substances dont la fonetion chimique et les transformations sont encore ineonnues a permis d'obtenir une séric de matières nettement définies, telles que le vitoglyeol, le vitol, l'œnoearpol, le médicagol, le bryonane qui est un hydrocarbure saturé voisin des paraffines, etc.

Ce travail est encore en voie de publieation et nous n'avons donné que les premiers Chapitres d'une étude qui touehe la Chimie et la Biologic et exige encore de nombreuses recherches.

Ces trois principaux groupes d'études ont amené la découverte d'un nombre très grand de faits particuliers et de substances nouvelles sans que le sujet soit eneore épuisé. Les dérivés seront indiqués dans les pages suivantes; nous donnerons leurs propriétés et leurs préparations, après avoir exposé, toutefois, les généralités qui, dans chaque eas, se dégagent de ces reeherehes.

Autour de ees sujets de longue haleine viennent se grouper de nombreux travaux de Chimie organique et de Chimie minérale, que nous résumons plus loin.

Dans le but d'exposer elairement les diverses questions qui viennent d'être indiquées, nous les avons classées en quatre groupes distincts, correspondant aux prineipales subdivisions de la Seience actuelle :

Chimie générale,
Chimie organique,
Chimie minérale,
Chimie biologique.

CHIMIE GÉNÉRALE.

1. Recherches sur la solubilité des sels.

Pour chaque température un liquide peut dissoudre une certaine quantité fixe d'un corps donné, il n'en peut dissoudre davantage, et l'on dit alors qu'il est *saturé*. Avant que cette limite extrême soit atteinte, on se trouve en présence d'une solution *étendue*.

Les solutions étendues ont été étudiées dans ces dernières années. Il en existe une théorie physique remarquable. Pour les solutions *saturées*, il n'en est pas de même; quelques théories intéressantes ont été mises en avant, mais elles ne permettent pas encore de calculer une ligne de solubilité.

Une théorie ne peut d'ailleurs se fonder que sur une série très complète de mesures; c'est alors seulement qu'elle peut remplir sa fonction en amenant la prévision d'un nombre de faits supérieur à ceux qui lui ont donné naissance.

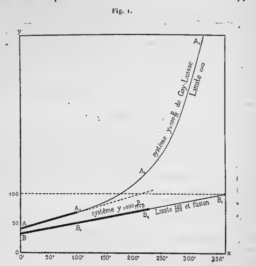
Lorsqu'en 1883 je commençai à m'occuper de l'étude des solutions saturées en fonction de la température, on connaissait exclusivement les solutions des sels dans l'eau et cela dans un intervalle très restreint de température. Seule, l'étude de quelques sels avait été faite par Kremers jusqu'à 120 et par Tilden et Shenstone jusqu'à 200.

Les solutions saturées étaient alors représentées par une construction géométrique bien connue : celle des *courbes de solubilité* imaginée par Gay-Lussac.

Ces courbes représentent pour chaque température le poids de sel que peut dissoudre une quantité constante d'eau choisie arbitrairement égale à 100. Dans ce système, quand le sel est peu soluble, il est possible de porter toutes les expériences sur un graphique, mais comme il arrive que 100 parties d'eau puissent dissoudre 100000, 1000000, ... de parties de sel, ces représentations tendant vers l'infini cessent bientôt d'être possibles. Cette façon de présenter les expériences était très limitée; elle ne suggérait pas de comparaisons et les rendait même impossibles dans une

étendue de température notable. Afin de rendre toutes les lignes de solubilité comparables, quelle que fût leur étendue et leur forme, je proposai à cette époque de représenter les solubilités différemment, et d'exprimer en ordonnées pour chaque température portée en abscisse la quantité de sel contenue dans 100 *parties de la solution saturée*. Tout étant rapporté à

Fig. 1.



AA_1 Étendue du segment autrefois connu et pris graphiquement pour une droite ou une *courbe* de solubilité non défiuie, selon le rayon de courbure;

BB_1B_2 Étendue des droites de solubilité que j'ai déterminées par expérience;

B_1B_2 Droite extrapolée, mais ayant souvent pour limite en B_3 le point de fusion expérimental du sel;

p Poids d'eau, — π poids de sel dissous.

100 *parties* de solution, celle-ci ne peut nécessairement contenir que des quantités de sel comprises entre 0 et 100 et *tous les résultats deviennent comparables dans une étendue thermique quelconque.*

Dans ces conditions, il n'y a plus de quantité *arbitraire*, on exprime pour chaque température un *rapport*, *celui qui s'établit de lui-même* entre le dissolvant et le corps dissous.

En désignant par p le poids de matière dissoute, par π celui du dissolvant, le rapport dont il vient d'être question est $\frac{p}{p+\pi}$ et l'expérience m'a montré que sa variation en fonction de la température est pour la presque totalité des sels une droite dont l'expression de solubilité est dès lors

$$y = m\theta + b,$$

m étant le coefficient angulaire $100 \frac{p}{p+\pi}$, θ la température et b une constante de solubilité à l'origine.

La solubilité des sels étant exprimée par une droite, la quantité de sel contenue dans 100 parties de la solution saturée est *proportionnelle à la température*.

Ce système conduit à une remarque intéressante. A mesure qu'en fonction de la température le sel croît dans une solution, l'eau décroît et l'on peut prévoir par voie graphique la valeur thermique à laquelle il n'y aura plus d'eau. Ce point limite pour lequel on prévoit du sel pur est le point de fusion, ainsi que je l'ai vérifié un grand nombre de fois.

En 1883, on ne connaissait, à de rares exceptions près, que des fragments de lignes de solubilité compris entre 0° et 100°; on ne pensait pas que la solution d'une substance donnée pût contenir 0 pour 100 de matière dissoute à sa limite d'origine et 100 pour 100 de cette même matière à sa limite extrême, donnant ainsi lieu à une série de nombres ininterrompus entre le dissolvant pur et le corps dissous pur. D'autres faits que j'ai découverts au cours de ces longues recherches échappaient également à toute prévision; savoir :

1° Que la quantité de matière contenue dans une solution peut ne pas varier avec la température. Il y a alors *solubilité constante*;

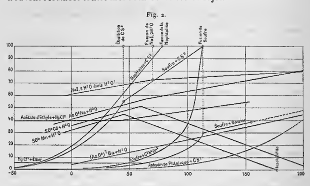
2° Que la solubilité d'un grand nombre de sels, après s'être accrue, puis avoir diminué, comme on le savait pour le sulfate de soude, peut devenir *rigoureusement nulle*. Un sel peut être très soluble à 50° et tout à fait insoluble à 150° : c'est le cas du sulfate de manganèse.

3° Tous les points où se produisent des changements d'état physique aussi bien du dissolvant que du corps dissous peuvent donner lieu à des points singuliers sur les lignes de solubilité. Ainsi, par exemple, la solubilité du soufre dans le sulfure de carbone est nulle au point de fusion de ce dissolvant; elle donne lieu sur le graphique à un point anguleux à 46°, point d'ébullition du sulfure de carbone, et à 113°, point de fusion du

soufre, la solution arrive à sa dernière limite possible, contenant alors $\frac{100}{100}$ de soufre.

Devant ici résumer d'une façon sommaire et générale les progrès que j'ai fait faire à la question des solutions saturées, je ne crois pouvoir mieux faire, pour la clarté du sujet, que de donner un graphique extrait du Mémoire des *Annales de Chimie et de Physique*, 1894 (*fig.* 2), où se trouvent résumées toutes mes recherches sur ce sujet.

Fig. 2.



Au point de vue expérimental, il m'a été possible d'effectuer des séries de déterminations sous pression en faisant usage de tubes scellés à la lampe et coudés à la façon des tubes de Faraday (*fig.* 3) pour la liqué-

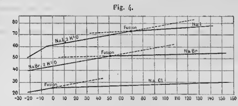
Fig. 3.



faction des gaz. On enferme dans ces tubes un excès de sel et de l'eau, on agite dans un bain d'huile à 150°, 175°, 200°, 240°, ..., et lorsque la saturation est atteinte, on décante par renversement le liquide clair dans la branche restée vide. Après refroidissement, le contenu détaché par un trait de lime est pesé et analysé. Ces décantations à haute température se font sans difficulté, les liqueurs saturées sont limpides.

Le mode de représentation vient d'être défini; en l'appliquant, comme je l'ai fait, à un ensemble de mesures prises dans un grand intervalle de température, on remarque qu'elles se composent souvent de deux et même de trois droites successives raccordées par des points anguleux ou par des segments curvilignes en général peu étendus. Ceci est vrai pour beaucoup de sels ordinaires tels que les chlorures, bromures et iodures des métaux mono et diatomiques. Il est, en outre, aisé de voir que les lignes de solubilité ont le même aspect, les mêmes perturbations et des coefficients angulaires comparables, quelquefois identiques pour les sels chimiquement analogues.

Fig. 4.



Les changements de direction des droites se montrent constamment en rapport avec la formation de sels anhydres ou d'hydrates particuliers qu'on peut souvent isoler du milieu saturé. Si de semblables changements d'état se produisent pour de faibles variations de température, on conçoit qu'il se développe entre deux droites une courbe de raccordement, simple ou sinueuse; la droite restant, dans cette notation, la représentation normale de la solubilité, comme le font voir constamment les nombreuses expériences que j'ai faites ou celles calculées avec des documents publiés antérieurement par divers auteurs.

Une étude détaillée de la solubilité des sels de la famille du chlore montre que la plupart de ceux-ci présentent des changements de direction dans leurs droites représentatives.

Il est à remarquer qu'au point de raccordement des droites successives le sel et l'eau se trouvent dans des rapports tout à fait comparables à ceux qui existent dans les sels hydratés solides.

La solubilité de l'iodure de sodium se fait selon une première droite de 0° à 80°, puis une deuxième que j'ai examinée de 80° à 160°. L'iodure de sodium forme un hydrate $NaI.2H^2O$ stable dans l'air, mais perdant son eau par un faible échauffement. De tels composés peuvent se déshydrater au

sein même de l'eau, comme on le sait pour $Cu(OH)^2$, $SO^4Na^2.10H^2O$, etc. Aussi semble-t-il logique d'admettre que la première portion de la droite est en relation avec la présence de l'hydrate à $2H^2O$. Celui-ci se détruit complètement dans l'eau vers 80° et la droite change alors de direction. S'il y a une relation certaine entre l'hydrate à $2H^2O$ et la nouvelle direction de la droite, il ne résulte pas de là que l'iodure de sodium n'existe dans la solution qu'à l'état de bihydrate avant 80° et de sel anhydre ensuite. Le degré d'hydratation d'un sel tenu en dissolution n'est pas connu même pour le cas classique du sulfate de soude, qui cependant *dépose* du sel anhydre de sa solution chaude.

Quel que soit l'état d'hydratation saline dans la dissolution saturée, on arrive à mettre en évidence d'une façon saisissante la relation qui existe entre l'eau et le sel dans une telle solution en lui donnant arbitrairement une formule, comme on le ferait pour un composé défini. On a ainsi pour la solution saturée d'iodure de sodium à

0°	$NaI + 5H^2O$
80°	$NaI + 3H^2O$
160°	$NaI + 2H^2O$

Ces valeurs n'ont quelque intérêt qu'au point où un changement se produit, car, ainsi que je le rappellerai plus loin, la diminution de la quantité d'eau est continue jusqu'au point de fusion. Un fait curieux relatif aux solutions a été établi au cours de ces recherches. Au sein d'une solution saturée, non seulement l'eau est saturée de sel, mais encore le sel d'eau, comme dans un composé défini, et de faibles influences peuvent rompre l'équilibre établi, faire passer de l'eau d'une solution qui devient déshydratante à une autre qui perd de l'eau. C'est ainsi que les solutions *saturées* de $CaCl^2$, $MgCl^2$, bien qu'ayant pris autant de dissolvant que possible lors de leur formation, tendent à en prendre encore et peuvent déshydrater d'autres liquides saturés. Je signale là une Chimie spéciale aux échanges de l'eau de dissolution qui n'a encore fait l'objet d'aucune étude. Les solutions roses, même diluées, de $COCl^2.6H^2O$ passent instantanément à froid, à la teinte bleue des sels anhydres par l'action d'une solution saturée froide de $MgCl^2$ ou $CaCl^2$. A froid, les solutions concentrées ou non de $BaCl^2$ sont *complètement*, analytiquement, précipitées par celles de $CaCl^2$ à saturation. Le chlorure de calcium *dissous* prend l'eau qui tenait $BaCl^2, 2H^2O$ en solution et celui-ci se dépose.

En dehors des actions chimiques ordinairement en jeu, deux sels de

même série qui ne sauraient réagir se précipitent ainsi à titre de solutions comme des combinaisons faisant la double décomposition

$$[CaCl^2, 6H^2O + Aq] + [BaCl^2, 2H^2O + Aq'] \\ = [CaCl^2, 6H^2O + Aq + Aq'] + BaCl^2, 2H^2O.$$

2. Mode de solubilité particulier aux sulfates et aux sels à fonctions diatomiques.

En dehors du cas bien connu du sulfate de soude, on admettait avant ces recherches que la solubilité des sulfates, comme celle de la plupart des autres sels, croissait avec la température. En me fondant sur mes précédentes observations qui montrent la constante analogie que présentent dans une même famille de sels les inclinaisons et les perturbations des droites de solubilité, j'ai pensé que tous les sulfates devaient se comporter comme celui de soude.

J'ai pu démontrer que, la solubilité décroissante du sulfate sodique, loin d'être une anomalie, est un cas typique. S'il a été observé isolément, c'est parce qu'il se produit à peu près à la température ordinaire dans des conditions d'observation exceptionnellement faciles. Par des expériences poussées jusqu'à 220°, il m'a été possible de généraliser le fait de la solubilité décroissante des sulfates, et ce résultat a été si complètement atteint qu'un sel anhydre alcalin des plus stables, le sulfate de potasse lui-même, a présenté une variation de sa loi initiale de solubilité dès la température de 163°.

Le sulfate de potassium entre 0° et 163° se dissout selon une droite dont l'équation est

$$y_{0^\circ}^{163^\circ} = 7,5 + 0,1070t.$$

De 163° à 220° la solubilité se montre à peu près constante : la quantité de sel existant dans le liquide est de $\frac{1}{4}$, soit 25 pour 100. Le danger de ces expériences, et aussi l'altération des tubes par SO^4K^2 ne m'ont pas permis d'établir s'il y a décroissance de la solution, mais la loi d'accroissement de la droite primitive subit un arrêt certain.

Un sel qu'on ne connaît dans l'air qu'à l'état anhydre peut donc donner lieu, en présence de l'eau de dissolution, à deux droites au moins.

Dans cette Note j'ai montré que le sulfate de manganèse $SO^4Mn.5H^2O$ a non seulement une solubilité décroissante à partir de 57°, mais que cette

solubilite, decroissante à partir de 57°, devenait nulle dès 180°. Dans les liquides décantés à cette température on ne trouve plus par les réactifs du manganèse que des traces négligeables de sel. La solubilité dans ce cas de décroissance prend une marche rectiligne. A partir de 57° on voit se déposer dans les tubes des croûtes roses d'un sulfate manganeux SO^4Mn, H^2O, insoluble à ces températures. Ici encore on ne peut nier qu'il n'y ait quelque connexion entre la formation de ce sel et le changement ou plutôt le rebroussement de solubilité.

L'examen des lignes de solubilité décroissante des sulfates me conduit à établir ici pour la première fois ce fait : que l'on peut obtenir expérimentalement des lignes de solubilité *complètes*. Ces lignes complètes, avec l'aide du mode de représentation que j'ai proposé, permettent de se faire une idée exacte de l'ensemble du phénomène puisqu'elles le prennent à son origine même, au point de congélation, et le suivent jusqu'au point où, après avoir passé par un même maximum, il n'y a plus de solution, le sel devenant insoluble. La solubilité dans ce cas ne cesse pas d'avoir lieu parce que le sel se décompose, interrompant ainsi brusquement les déterminations, mais parce que l'état d'équilibre existant entre l'eau et le sel varie en fonction de la température; il ne se dépose pas un sel de nature chimique différente, mais un autre hydrate du même sel. J'ai établi que les sulfates de manganèse, de cadmium et de fer deviennent insolubles à des températures peu élevées, — de 150° à 200°.

Dans ces hydrates devenus insolubles au sein même des solutions chaudes, il y a autre chose qu'un changement d'hydratation, il y a aussi un fait d'isomérie probablement par polymérisation. C'est ainsi que du sulfate manganeux desséché se dissout aisément, tandis que l'hydrate SO^4Mn, H^2O concrétionné dans mes tubes ne se dissout plus à moins que, pulvérisé, on ne le laisse longtemps digérer avec de l'eau froide. J'ai pu obtenir par une autre voie, par évaporation de la solution sulfurique, un sulfate de cobalt anhydre cristallisé SO^4Co, rigoureusement insoluble dans l'eau, tandis que, comme on sait, le sulfate anhydre préparé par les procédés usuels de dessiccation est aisément soluble dans ce liquide. Ce sulfate, même pulvérisé, ne s'hydrate complètement qu'après plusieurs jours; il devient alors soluble.

Dans cette Note encore j'ai montré qu'un sulfate fort stable, celui de magnésie, présente une solubilité décroissante dès 123°. Je n'insisterai pas sur les solubilités des sulfate de rubidium, sélénïate de potassium et acide sélénieux qui sont rectilignes et ont été publiées ici pour la première fois.

La solubilité du sulfate de cuivre entre 0° et 105° présente quelques particularités intéressantes. Elle est constituée par deux droites se raccordant vers 55°. Toujours à cette température il se dépose une petite quantité d'un sel basique dont la formule a été déterminée :

$$3SO^4Cu4CuO\,12H^2O.$$

L'acidité que prend en conséquence la liqueur modifie un peu la solubilité : de là le changement de direction de la deuxième droite représentative. A 105° il se produit une nouvelle variation dans la direction de la droite : la solubilité devient décroissante comme on devait s'y attendre. J'ai cherché à saisir la seconde cause de perturbation et il m'a été possible de démontrer que les solutions de sulfate de cuivre, à partir de 105°, ne déposent pas le même sel hydraté que celles faites à plus basse température. En évaporant très lentement dans des ballons à col étroit une solution de $SO^4Cu, 5H^2O$, saturée à 105°, maintenue dans un bain d'air à 110° pendant plusieurs jours, il se forme des cristaux ayant l'aspect d'octaèdres aplatis. Ces cristaux peuvent atteindre un demi-centimètre de côté, ils ont pour formule $SO^4Cu, 3H^2O$ et sont difficiles à isoler de leur milieu de formation, car au-dessous de 105° l'humidité les altère aussitôt. On les voit se déliter, foisonner et se transformer en $SO^4Cu, 5H^2O$ par absorption d'eau. Le sulfate à $3H^2O$ n'avait encore été obtenu qu'en poudre amorphe par dessiccation. Cristallisé, il ne se conserve que dans l'air sec et se présente sous l'aspect de cristaux d'un bleu très pâle. Il n'est pas démontré que ce soit ce sel même qui existe dans les solutions à 105°, mais les nouvelles valeurs prises par la solubilité sont manifestement en relation avec son apparition.

Ces faits, ainsi que ceux qui seront mentionnés par la suite, montrent qu'une théorie purement physique de la solubilité est inadmissible. Bien que la théorie des hydrates ait pu passer pour surannée et destinée à disparaître devant les idées modernes d'ionisation et d'osmose, nous estimons que ces dernières ne pourront faire que la compléter.

Les sulfates ne sont pas seuls à posséder une droite de solubilité décroissante. Nous avons fait remarquer que les oxalates, succinates, malonates, dont les acides sont bibasiques, ou les sels organiques de bases diacides fortes, tels que les butyrates de calcium, présentent la même particularité. Le phénomène, comme on le voit, prend donc une grande généralité.

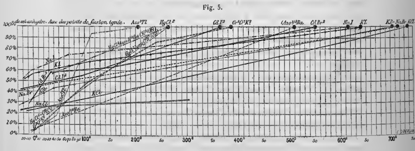
3. Relation entre les solubilités et les points de fusion.

Lavoisier, le premier, attira l'attention sur ce fait que les sels très solubles sont en même temps les plus fusibles. Tilden et Shenstone, puis Guthrie, ont comparé la solubilité de quelques sels à leur point de fusion et montré que ces deux valeurs se suivent; Guthrie put même montrer pour l'azotate de potassium que sa solubilité à haute température devient infinie.

Mes recherches ont établi que la plupart des sels usuels suffisamment fusibles ont leur point de fusion ignée pour limite de la solubilité. Ce n'est pas là un cas particulier, mais un fait dont j'ai prouvé la généralité.

Dans les cas de solubilité décroissante observés sur les sulfates, la limite était atteinte par suite de la disparition du sel : la solution se trouve réduite à de l'eau (sel = o, eau = 100). Pour les sels fusibles, j'arrive au même résultat, mais par un mécanisme inverse. J'obtiens encore et je confirme les lignes de solubilité *complète*, mais ici la limite est atteinte par suite de la disparition totale de l'eau. A cette limite, la solution se réduit à du sel fondu pur (sel = 100, eau = o).

Fig. 5.



Par un procédé pratique sur lequel il n'y a pas lieu d'insister ici, j'ai pu faire des mesures jusqu'à 360° et grâce à cela certaines lignes de la figure ci-dessus ont pu être établies expérimentalement dans toute leur étendue, savoir : entre le point de congélation de la solution et le point de fusion ignée du sel. Il est donc démontré que ce *point de fusion*, qu'on peut dé-

terminer par voie physique, est, dans certains cas, un point de la droite de solubilité. Cela permet d'envisager les droites de solubilité sous un aspect tout nouveau :

La droite de solubilité d'un sel limite à son point de fusion est le lieu des points de fusion de mélanges de sel et d'eau.

Au lieu de considérer la solubilité comme croissant à partir du point de congélation, on peut, en effet, la regarder avec autant de raison comme décroissant à partir du point de fusion. Et l'on sait, en effet, que les mélanges fondent plus bas que la substance à l'état pur la moins fusible, et d'autant plus bas que le corps le plus fusible est plus abondant. J'ai observé encore que parmi les droites de solubilité raccordées d'un corps, la dernière, celle qui rejoint le point de fusion, peut faire un angle assez faible avec l'axe des θ; dans ce cas, le point de fusion étant très élevé (730° pour le chlorure de potassium), on ne saurait construire avec des points *d'expérience* toute la droite, il est même fort probable que divers sels seraient décomposés par l'eau à ces températures qui dépassent le rouge. Si l'on peut supposer qu'une portion de ces lignes soit privée de réalité physique, il n'en est pas moins remarquable de voir que la portion de droite déterminée par l'expérience a un coefficient angulaire tel que, prolongée, elle va rencontrer le point de fusion à l'ordonnée limite.

4. Sur les composés organiques comme dissolvants des sels.

Les lignes représentant, en fonction de la température, la solubilité des sels dans d'autres milieux que l'eau n'ont pas été construites jusqu'à ce jour. A peine connaît-on quelques points de solubilité de substances médicamenteuses dans l'alcool.

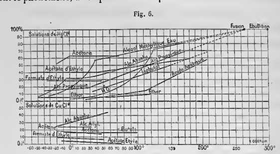
Je me suis proposé de savoir si les sels qui sont des électrolytes auraient dans les liquides organiques non électrolytes, comme l'eau d'ailleurs, la même forme de lignes de solubilité.

Mais le nombre des sels solubles à la fois dans un assez grand nombre de liquides appartenant à des fonctions organiques diverses est très restreint. J'ai dû me borner à relever les lignes relatives au bichlorure de mercure et au chlorure cuivrique. Les résultats généraux de ce travail sont mis en évidence sur le graphique ci-après.

L'eau et l'alcool méthylique dissolvent le sublimé en donnant lieu

d'abord à un segment courbe, puis le phénomène se regularise et une droite s'établit. Pour les autres liquides, ce sont des droites qui représentent le phénomène, ainsi que cela a lieu pour l'eau.

Fig. 6.



Ces droites sont encore dirigées vers le point de fusion du sublimé, à 265°, mais on ne peut atteindre expérimentalement cette limite, car le sel se décompose dès la température de 150° en libérant du chlore. Avant même de se décomposer, le bichlorure cristallise de ses solutions chaudes, non plus en aiguilles, comme précédemment, mais en lamelles nacrées, en tout semblables à celles qui constituent la forme normale du biiodure de mercure.

Le bichlorure de cuivre anhydre est un sel d'un jaune brun assez foncé qui peut se dissoudre dans un grand nombre de corps, et un examen attentif de ces solutions, à divers points de vue physique, présenterait certainement de l'intérêt.

Le bichlorure brun se dissout dans certains liquides, par exemple l'alcool méthylique, en brun jaune, et cette solution est stable à froid. En raison de sa couleur, on peut la considérer comme une solution de sel anhydre dans l'alcool anhydre. Chauffées seulement à 30° les solutions deviennent d'un vert clair et restent telles par le refroidissement. Elles déposent en même temps un sel parfaitement cristallisé dont la formule $CuCl^2, 2CH^4O$ est comparable à celle de l'hydrate du chlorure ordinaire $CuCl^2, 2H^2O$. Ces solutions de chlorure cuprique dans l'alcool méthylique donnent nettement lieu au phénomène de la solubilité décroissante.

Un fait intéressant à noter dans ces solutions organiques est celui des

solubilités constantes qui n'avaient pas encore été observées. C'est ainsi que la solution de bichlorure de mercure dans l'acétate d'éthyle entre — 50° et + 35° ne change pas de composition en présence d'un excès de sel; elle en contient toujours 40 pour 100. Les choses se passent dans tout cet intervalle de 85° comme si la solution avait une formule définie : $2HgCl^2, 9C^4H^8O^2$. Des faits semblables s'observent très nettement avec le chlorure cuivrique.

5. Des points de fusion des dissolvants comme limite inférieure des solubilités.

Les théories qui ont pour but de calculer d'avance les solubilités au moyen d'une formule ne sont pas encore arrivées à maturité faute de documents d'expérience assez nombreux. Les mesures de solubilité réalisées depuis le commencement du siècle sont extrêmement nombreuses, mais elles jouent le rôle d'une seule expérience. C'est en effet presque toujours *l'eau* dissolvant un sel ou *électrolyte* qu'on a étudiée.

Dans les recherches sur les solutions saturées de sels organiques exposées plus haut j'ai pu représenter graphiquement plusieurs cas de solubilité dans toute leur étendue accessible, c'est-à-dire entre le point de congélation de la solution et le point de fusion ignée du sel. Les droites observées dans ce cas ont, à leur origine, le point de congélation, qui est la dernière limite permise à l'expérience, une constante de solubilité souvent fort élevée, et ainsi les solubilités de sels dans l'eau qui déjà dans leur ensemble n'apportent qu'un seul ordre de faits à la discussion ne sont même pas connues dans toute leur étendue *concevable*.

L'interprétation des solubilités de sels et d'eau comporte encore une série d'incertitudes spéciales dues : 1° à la tendance qu'elles ont à former des hydrates qui atteignent leur point de fusion ou se dissocient au sein même du liquide; 2° au degré qu'atteignent la dissociation ordinaire ou ce qu'on nomme l'*ionisation*.

Des lignes de solubilité complète de corps organiques dans des milieux organiques, c'est-à-dire des solutions anélectrolytiques, n'ont pas été mesurées. Ce travail que j'ai effectué pour quelques couples seulement — corps dissous —, donne des résultats très complets représentés par des *courbes* simples. Il apportera, je l'espère, aux discussions théoriques des matériaux nouveaux et d'autant plus utiles qu'on pourra aisément con-

naître pour les deux éléments de ces couples les tensions de vapeur, les coefficients de dilatation, les chaleurs de fusion, de volatilisation et de dissolution constituant l'ensemble des matériaux nécessaires à l'édification et à la critique d'une théorie.

Dans ces nouvelles expériences on constate encore que la limite supérieure de la solubilité est le point de fusion du corps dissous. Mais la distinction entre un dissolvant et un corps dissous n'est qu'une convention de langage, il s'agit en fait d'un état d'équilibre en fonction de la température. J'ai pensé pour cette raison que si le point de fusion du corps réputé dissous était une limite de solubilité, le point de fusion du dissolvant devait au même titre en être une autre. C'est ce que l'expérience a pleinement vérifié, comme le montrent les figures ci-dessous :

Fig. 7.

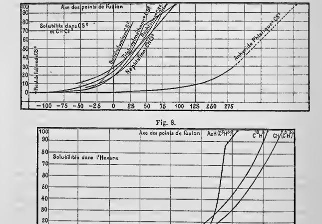


Fig. 8.

Au point de fusion de la matière dissoute celle-ci se trouve pure. Dans tout le parcours descendant de la ligne représentative elle se trouve mé-

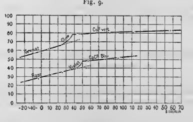
langée à l'état de fusion avec des quantités croissantes de dissolvant et à la limite celui-ci reste pur. Aux deux extrémités de la courbe de solubilité les deux éléments du couple se séparent purs.

6. Variation simultanée de la coloration des solutions de cobalt et des lignes de solubilité correspondantes.

On n'a pas encore mis à profit les changements de coloration que subissent les solutions saturées de certains sels quand on les chauffe pour essayer de résoudre la question toujours discutée de l'état des sels dans les solutions. Je me suis occupé de comparer ces variations de coloration dans le cas des sels de cobalt avec la forme de la ligne de solubilité et d'interpréter le résultat des observations.

Le chlorure et l'iodure de cobalt ont la solubilité représentée par la figure ci-dessous.

Fig. 9.



Dans la première phase de la solubilité, à température assez basse, la solution est rose grenat pour les deux sels et la ligne représentative est une *droite*. Mais au delà de 30° la liqueur se teinte de bleu pour le chlorure, de vert pour l'iodure, et en même temps que ces couleurs se superposent au rouge pour donner du violet ou de l'olive brun, la droite aussi s'altère, elle se courbe, les poids du sel rose primitif et du sel bleu qui commence à se produire s'ajoutent et accentuent de plus en plus la perturbation courbe. Ces faits se poursuivent jusqu'à une température où la solution devient d'un bleu ou d'un vert pur : alors tout l'hydrate grenat primitif a disparu et la ligne de solubilité s'épure aussi ; pour un nouveau régime stable elle redevient une *droite* après un trouble évident qui en avait fait une courbe.

Dans le cas de l'iodure de cobalt la nature des hydrates peut être nette-

ment précisée. L'iodure de cobalt ordinaire a pour formule $CoI^2 6.H^2O$; il est grenat : c'est lui qui donne sa teinte à la première partie rectiligne de la ligne de solubilité. Des solutions vertes j'ai pu isoler un hydrate vert qui a pour formule $CoI^2.4H^2O$ d'après mon analyse.

Malgré l'opinion contraire de Roozeboom, qui considère la théorie de la dissociation graduelle des hydrates comme surannée, ce travail montre que la forme des lignes de solubilité dépend de l'équilibre de ces hydrates. Cet équilibre peut se faire par substitution moléculaire : les molécules primitives disparaissent proportionnellement à la formation de celles qui prennent naissance dans les conditions nouvelles; alors la ligne de solubilité reste une droite. Mais la loi de formation des hydrates nouveaux peut être plus rapide que la destruction de l'hydrate donnant lieu à la droite primitive; alors une *courbe* s'établit *passagèrement*, ainsi que je viens de le démontrer ci-dessus.

C'est là une idée qui s'impose aux chimistes qui ont suivi de près les phénomènes de solubilité au sujet desquels M. Berthelot a déjà dit : « Plusieurs hydrates définis, les uns stables, les autres dissociés, peuvent exister à la fois au sein d'une solution. » (*Méc. chim.*, t. II, p. 161.)

7. État des sels dans les solutions. Sulfate de sodium et chlorure de strontium.

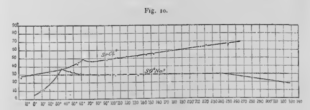
Il vient d'être dit qu'une altération graduelle des lignes de solubilité dépend d'une altération correspondante des hydrates; mais, en mettant en présence de l'eau un hydrate parfaitement défini, il n'est pas aussi prouvé qu'il le semble qu'on fasse une solution *simple* de cet hydrate. Un sel ne peut être considéré comme dissous dans *l'eau* que s'il s'agit de solutions étendues à l'infini; autrement il y a dissolution dans des *solutions* de concentration variable pouvant réagir sur le sel à dissoudre d'une façon spéciale et faire, par exemple, coexister dans le liquide des hydrates qu'on ne pensait pas y avoir introduits. Cherchant à prouver la présence simultanée de plusieurs sels dans des solutions, j'ai repris l'étude de la solubilité du chlorure de strontium $SrCl^2.6H^2O$, pour lequel Mulder avait trouvé une légère perturbation vers 60°. La *fig.* 10 montre l'allure du phénomène. Dans un intervalle de 40° de température, à droite et à gauche du point singulier, donnant un maximum à 61°, on peut *voir* la cause de cette perturbation à la loi primitive de dissolution rectiligne. En effet, avant 40°,

sous le régime de la droite, les solutions ne deposent que des aiguilles $SrCl^2.6H^2O$. Entre 90° et 130°, elles ne déposent, par une légère chute de température, que des lamelles ayant l'aspect de $BaCl^2.2H^2O$. Mais, entre 40° et 90°, dans la région où se produit le point culminant entre deux courbures, on *voit* se déposer *à la fois* les deux hydrates en aiguilles et en table d'une solution contenant 50 pour 100 de $SrCl^2$ et chauffée vers 75°.

Une solution du même sel saturée à 145° dépose, par une légère chute de température, des lamelles $SrCl^2.2H^2O$ mêlées d'aiguilles qu'on ne peut attribuer, à cette température, qu'à un hydrate inférieur à $2H^2O$, ou à du sel anhydre. Ces deux sels coexistent à 145°, on les voit. Cette fois cependant la droite n'est pas troublée, bien qu'elle représente la solubilité d'une somme (*voir* p. 23 des faits analogues).

Un autre sel, le sulfate de sodium, intervient souvent dans les discussions relatives à l'état des sels en solution. On sait depuis Gay-Lussac que la solubilité de ce sel croît jusqu'à 33°, puis diminue. Ses expériences ont été poussées jusqu'à 105°. Au delà de 105°, Tilden et Shenstone ont déterminé cinq points et, de ces mesures, ils concluent que la solubilité du sulfate sodique, après avoir passé par un minimum, vers 130° se relève. Ce nouvel accroissement ne serait que de $\frac{2}{100}$ dans un intervalle de 100°. Mais les résultats auxquels je suis précédemment arrivé montrent que tous les sulfates tendent à se précipiter complètement de leurs solutions par la chaleur. En accord avec cette observation, j'ai pu constater que le sulfate de soude se comporte comme les autres sulfates ; entre 235° et 320°, il possède une ligne de solubilité rapidement décroissante.

Fig. 10.



De 0° à 33° la solubilité croît, de 33° à 70° environ elle décroît. Le point situé à 33° est un maximum à deux versants courbes, exactement comme dans le cas du chlorure de strontium. En ce point il se dépose déjà du sel

anhydre et on peut encore faire cristalliser de l'hydrate à $10H^2O$. Entre 70° et 230° dans un intervalle de 160°, la solubilité reste *constante* comme si le liquide saturé qui surmonte le sel anhydre déposé avait la formule fixe d'un hydrate $SO^4Na^2.18H^2O$. C'est en tout cas le rapport d'équilibre stable entre les molécules de SO^4Na^2 et de H^2O. Les petites variations en plus ou en moins qu'on peut relever ne dépassent pas $\frac{1}{100}$ et s'expliquent aisément par la difficulté des expériences à ces températures.

Après ce long intervalle de stabilité, l'équilibre fixe est rompu et la solubilité décroît.

Entre 230° et 320°, dans un intervalle qui n'est plus que de 90°, la perte de solubilité atteint déjà 12 pour 100; cette solubilité est redevenue la même qu'à 22°. Elle conduirait à l'insolubilité du sulfate sodique vers 450°, si cette température pouvait être atteinte.

8. Des solutions saturées de deux sels.

Il m'est permis d'affirmer que l'étude de la solubilité simultanée de deux sels en fonction de la température n'a pas été tentée avant moi et qu'elle présente, au point de vue de la théorie des solutions, le plus grand intérêt. Rüdorf a seulement examiné la distribution de deux ou plusieurs sels dans une liqueur saturée pour une température unique. Les conclusions qu'on peut tirer de semblables expériences varieront avec chaque température considérée. Pour m'en tenir au mélange qui fait l'objet de cette Note, je ferai remarquer qu'à 100° les solubilités de KCl et NaCl se croisent; on tirera donc d'expériences faites *avant* 100°, à 100°, ou *après* 100°, des conclusions radicalement différentes. Ce qu'il importe de connaître en ces questions, ce sont les lignes continues de solubilité simultanée avec leurs particularités dans un grand intervalle de température.

Les solutions salines peuvent réagir entre elles par précipitation sans qu'il y ait échange chimique d'éléments, mais seulement variations des quantités d'eau disponibles à titre de dissolvant pour un sel donné. C'est ainsi, comme je l'ai montré dès 1884 [1], que les solutions roses de chlorure de cobalt ou vertes de chlorure de nickel passent à la coloration bleue ou jaune qui caractérise ces sels anhydres, quand on les additionne

[1] *Comptes rendus*, t. XCVII.

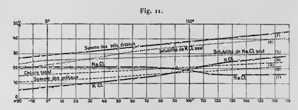
d'une solution froide en excès de chlorure de calcium ou de magnésium à saturation.

Les chlorures de baryum et de strontium en solution sont *totalement* précipités à l'état de chlorures hydratés par le chlorure de calcium dissous. Il y a là une manière d'être spéciale des sels agissant par voie de double décomposition simplement à titre de solutions, et sans que les échanges chimiques ordinaires interviennent.

Pour étudier d'une façon régulière ces précipitations, que subissent plus ou moins complètement les corps dissous mis en présence, j'ai choisi le couple formé par les chlorures de potassium et de sodium, qui sont réputés sans action chimique.

La figure ci-dessous, donnant les quantités de sel dissous dans 100 parties de solution, résume des expériences que je ne puis détailler ici.

Fig. 11.



On peut faire à ce sujet les remarques suivantes :

I. La somme des sels dissous est représentée par une *droite continue* (7). De $-20°$ à $+180°$: $y_{-20}^{+180} = 27{,}0 + 0{,}0962t$. Quelques essais qualitatifs me permettent de penser que cette droite se prolonge bien au delà de 180°, mais je n'ai pas d'expériences numériques. Cependant, il m'est permis de faire usage du coefficient angulaire de la droite (7) pour calculer la température à laquelle, par suite de l'augmentation du poids de sel en solution et de la diminution corrélative de l'eau, cette dernière disparaîtrait. J'appellerai *point limite de solubilité* le point de température ainsi défini. Pour la droite représentant la somme des sels, le *point limite* est 738°, nombre donné par Carnelly comme point de fusion du chlorure de potassium. J'ai déjà soutenu que la solubilité d'un seul sel avait une représentation normalement rectiligne. D'après l'exemple ci-dessus et d'autres graphiques que je possède, la somme des sels dissous dans un mélange est aussi formée de droites ou de segments droits. Il se pourrait donc faire que,

si plusieurs hydrates d'un même sel doués de solubilités diverses existaient dans une liqueur, la solubilité de la somme fût parfaitement régulière et ne dévoilât pas la complexité du milieu.

La solubilité de chacun des sels composant un mélange est encore rectiligne. Les lignes KCl et NaCl données plus haut sont en effet expérimentalement droites dans la plus grande partie de leur étendue en avant et en arrière d'inflexions ne représentant qu'une perturbation passagère. Rien ne s'oppose d'ailleurs à ce qu'on prenne les lignes de solubilité dans ce mélange (1) et (4) pour des courbes avec points d'inflexion.

Quoi qu'il en soit, on voit que des variations considérables en plus ou en moins, avec inversion même, peuvent, comme ci-dessus, se produire dans la solubilité de sels composant un mélange, sans que la somme en soit affectée : il y a compensation.

II. Le chlorure de sodium seul (5) entre 0° et 250° se dissout selon une droite inclinée sur l'axe des *t*. Dans le mélange avec KCl cette droite devient entre $-20°$ et $+75°$ parallèle à l'axe (1); solubilité constante de 21 pour 100 NaCl. A partir de 75° NaCl diminue, à 97° NaCl et KCl ont même solubilité; il y a un point de croisement à partir duquel NaCl continue à décroître jusqu'à 120° environ, pour reprendre une solubilité constante de 16,7 pour 100. La droite redevient parallèle à l'axe.

Il convient de remarquer que, la ligne donnant la solubilité de la somme des sels (7) avec l'inclinaison que nous lui connaissons de $-20°$ à $+175°$ étant limite à 738°, on ne peut raisonner sur les solubilités de KCl et NaCl au delà de cette température. En calculant la quantité des deux sels qu'il y aurait en ce point, on trouve 16,7 NaCl et 83,3 KCl. Ces valeurs sont telles que le métalloïde total et la somme des métaux soient sensiblement égaux en poids.

16,7 NaCl =	6,58 Na +	10,2 Cl
83,3 KCl =	43,60 K +	39,6 Cl
100,0	50,18	49,8

Il y a aussi, par suite de la compensation, même nombre de molécules.

$$\frac{39,6\text{Cl} + 10,2\text{Cl}}{35,5} = 1,408, \qquad \frac{43,6}{39} + \frac{6,6}{23} = 1,408.$$

Il semble, dans ce mélange, que le chlorure de sodium joue un rôle inerte, de pure compensation.

III. La ligne qui représente le chlore total (4) et qui est donnée di-

rectement par l'expérience est expérimentalement droite. La somme des sels (7) étant aussi droite, on trouve par différence que la somme des métaux (K + Na) est droite (2). Ces droites d'éléments sont telles qu'elles se rencontreraient au milieu de l'ordonnée élevée au point 738°, où nous avons vu que métaux et métalloïdes atteindraient une même valeur égale à $\frac{1}{2}$.

Les variations avec croisement que subit la solubilité des combinaisons chimiques KCl et NaCl paraissent n'avoir d'autre but que le maintien des solubilités rectilignes des sommes d'éléments et conséquemment des sels.

La détermination des lignes de solubilité complète d'un mélange de chlorures de potassium et de sodium équivaut à faire varier la quantité des métaux qui se partagent la saturation d'un même métalloïde en fonction de la température. Il était indispensable d'étudier le cas inverse, de mesurer ce qui se passe quand dans la solution d'un même métal les métalloïdes varient. En dissolvant de l'iodure de potassium dans de l'eau à saturation, la solubilité croît avec la température; le sel augmente dans la solution selon une loi de proportionnalité telle que si les expériences pouvaient être poussées jusqu'à 639°, en ce point limite il n'y aurait plus que du sel fondu. C'est, d'ailleurs, à 639° qu'est situé le point de fusion ignée de l'iodure de potassium.

Si, maintenant, on dissout au lieu d'iodure par un mélange d'iodure et de bromure de potassium, de façon que les deux sels soient simultanément en excès par rapport à l'eau, on constate ce qui suit :

La ligne de solubilité qui représente la somme des sels (KI + KBr) est identique à celle qui représente la solubilité de KI pur; les deux droites se superposent, toutes deux tendent vers la limite 639°.

Pour atteindre ce résultat, chacun des sels dans le mélange est un peu moins soluble que s'il était seul. Pour chaque température une certaine quantité de bromure se *substitue* dans la solubilité de l'iodure afin que la solubilité de la somme reste identique et suive la loi linéaire du plus soluble des sels en présence. On compare souvent les solutions aux gaz, les molécules de sel dissous dans l'*eau* aux molécules de gaz se mouvant dans l'*espace*. Un *mélange* gazeux éprouve de la chaleur sensiblement les mêmes effets qu'un gaz pur au point de vue de la dilatation et de la pression. De même dans mon expérience la somme des sels mélangés agit comme un sel unique vis-à-vis de la pression osmotique et de la température; la loi de solubilité de cette somme ne varie pas.

La figure ci-après montre qu'au point limite de fusion ignée vers le-

quel tend la solubilité de la somme, chacun des sels constituant le mélange atteint une limite fixe et telle qu'il y ait pour *une* partie de bromure *deux* parties d'iodure dans le mélange. L'étude analytique du mélange dis-

Fig. 12.

Fig. 13.

sous KI + KCl donne lieu aux mêmes remarques. La ligne représentant la somme se confond avec la droite de solubilité de KI seul. Le chlorure *se substitue* dans la solubilité de l'iodure sans la déranger.

Ces faits que j'ai découverts montrent que deux sels au moins peuvent coexister et, à plus forte raison, deux hydrates du même sel, sans qu'on soit en droit de croire que leur présence sera signalée par un point singulier de la courbe représentative.

CHIMIE ORGANIQUE.

9. Recherches sur le mécanisme de l'oxydation. Chlorure de chromyle.

L'oxydation est de toutes les méthodes générales de la Chimie organique celle à laquelle on fait le plus fréquemment appel, soit pour produire des substances nouvelles, soit pour simplifier les molécules complexes et mettre en évidence les radicaux générateurs stables qu'elles contiennent. C'est ainsi, à la fois, un instrument de synthèse et de systématisation.

Malgré le rôle important qu'elle joue, l'oxydation se fait par des mécanismes qui ne sont pas connus. On se borne trop souvent en Chimie organique à constater que l'on part d'une substance et qu'il en résulte, après un travail prolongé, une autre fort différente et plus oxygénée, ou, ce qui revient au même, moins hydrogénée ou moins carbonée.

Les corps suroxygénés avec lesquels on met les matières organiques en contact leur cèdent-ils directement de l'oxygène, de l'ozone, de l'eau oxygénée ou donnent-ils lieu à une série de combinaisons définies et de réactions dont l'enchaînement nous échappe? La seconde hypothèse, la plus compliquée, est aussi la plus vraisemblable, car les divers oxydants (acides chromique, azotique, permanganique....) n'agissent pas toujours de même, tant s'en faut.

Dans une étude préliminaire des oxydations usitées, il ne m'a pas été possible de séparer de composés intermédiaires établissant un lien entre l'origine et la fin des réactions. Mais j'ai découvert une méthode d'oxydation nouvelle, sur laquelle je suis revenu à différentes reprises, et pour la première fois le mécanisme d'une oxydation a pu être complètement établi par la séparation de produits intermédiaires purs et leur transformation ultérieure dans le terme final de l'oxydation.

Lorsque l'on traite un hydrocarbure ou d'autres matières organiques par le chlorure de *chromyle* CrO^2Cl^2, puis par de l'eau, il se forme,

selon la constitution de la matière, une aldéhyde, une acétone ou une quinone ([1]).

Pour exposer plus clairement cette réaction, il sera commode de choisir un cas particulier simple.

Le toluène, $C^6H^5 - CH^3$, traité par le chlorure de chromyle, puis par l'eau, se convertit à peu près quantitativement en aldéhyde benzoïque $C^6H^5 - COH$, et le passage de l'une à l'autre de ces substances se fait par l'intermédiaire d'un troisième terme $C^6H^5 - CH^3, 2CrO^2Cl^2$.

En mettant en contact à sec du toluène et du chlorure de chromyle, il ne se fait pas la moindre quantité d'aldéhyde benzoïque; les deux corps se combinent pour donner une matière brune, cristallisée, très stable, pouvant se conserver indéfiniment. Cette action peut se représenter par l'équation développée suivante

$$C^6H^5 - \begin{array}{l} \diagup H \\ C - H \\ \diagdown H \end{array} + \begin{array}{l} O \\ O \end{array}\!\!\gg Cr = Cl^2 + \begin{array}{l} O \\ O \end{array}\!\!\gg Cr = Cl^2 = C^6H^5 - \begin{array}{l} \quad H - O \diagdown \\ \quad\;\; \diagup O \diagup Cr = Cl^2 \\ C - H \\ \quad\;\; \diagdown O \diagdown Cr = Cl^2 \\ \quad H - O \diagup \end{array}$$

Dans toutes les oxydations observées les choses se passent de même : *deux molécules* de chlorure de chromyle se combinent d'abord à la matière. C'est cette combinaison, et non le dérivé primitif, qui aboutit à une aldéhyde ou à une autre fonction oxydée.

$$\left\{ \begin{array}{l} \qquad\quad HO \diagdown \\ \qquad\qquad\; \rangle Cr = Cl^2 \\ \qquad\quad\; O \diagup \\ \quad\;\; \diagup \\ C^6H^5 - C - H \\ \quad\;\; \diagdown O - Cr = Cl^2 \\ \qquad\quad HO \diagup \end{array} \right\}^3 + 3H^2O = 3(C^6H^5 - COH) + 2CrO^3 + 2Cr^2Cl^6 3H^2O.$$

Bien que cela soit d'un intérêt secondaire au point de vue qui nous occupe, on peut justifier la formule de constitution qui vient d'être attribuée à $(2CrO^2Cl^2, C^6H^5CH^3)$. En effet, quand on chauffe à 180° cette matière, elle perd $2HCl$ sans cesser d'être apte à donner, par l'action ultérieure de l'eau, de l'aldéhyde benzoïque. Cela prouve que l'hydrogène éliminé n'est pas pris au groupe phénylique C^6H^5. Le nouveau corps obtenu ainsi a

---

([1]) *Thèses de la Faculté des Sciences de Paris*, 1880 (*Annales de Chimie et de Physique*; 5e série, t. XXII, p. 218; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 127; 1887).

une composition bien définie, que l'on est autorisé à écrire

$$\begin{array}{l} O \\ O \rangle Cr-Cl \\ C^6H^5-CH \\ O \rangle Cr-Cl \\ O \end{array}$$

L'éther $(C^2H^5)^2O$, comme l'eau $(H^2)O$, réagit sur lui pour donner encore de l'aldéhyde benzoïque; dans ce cas, il se fait en même temps du chlorure d'éthyle C^2H^5Cl représentant l'acide chlorhydrique qu'on retrouve dans le cas de l'eau sous forme de chlorure de chrome.

Après l'exposé théorique qui précède, je me propose d'énumérer les résultats qui ont été obtenus depuis quinze ans à l'aide de cette méthode générale qui à l'étranger est entrée dans l'enseignement classique de la Chimie organique.

Au début de ces recherches, deux carbures caractéristiques des séries grasse et aromatique ont été étudiés : l'hexane normal du pétrole d'Amérique et le toluène. L'hexane n'est pas attaqué dans ses groupes méthyliques terminaux : ce sont les CH^2 intercalaires qui se transforment en CO. Il se fait dans cette oxydation un composé $C^6H^{14}, 2CrO^2Cl^2$ que l'eau transforme en acétone hexylique monochlorée $C^6H^{11}ClO$, bouillant à 145°. Je n'insisterai pas davantage sur le toluène que nous avons pris comme exemple.

Dès ces premières expériences, remarquant que le chlorure de chromyle réagit sur la plupart des substances avec une énergie extrême capable d'amener des explosions, nous nous sommes préoccupé de fixer la technique de son emploi, de trouver un liquide sans action sur les éléments de la réaction, et pouvant servir à les diluer. Après divers essais il a été reconnu que le tétrachlorure de carbone et le chloroforme pouvaient jouer ce rôle, et à un moindre degré l'acide acétique glacial.

La transformation du toluène en aldéhyde benzoïque ayant précédemment démontré que l'oxydation avait porté sur un groupe méthyle :

$$\underbrace{C^6H^5-CH^3}_{\text{Toluène.}} \qquad \underbrace{C^6H^5-COH}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}}$$

je me suis demandé ce qui se passerait si l'on essayait d'oxyder un corps ne contenant pas de méthyles. Pour résoudre cette question, la benzine a été choisie.

La benzine s'attaque très difficilement par le chlorure de chromyle; les deux matières ne réagissent qu'à la suite d'une digestion prolongée à 80°, au réfrigérent ascendant.

Pendant toute la réaction il se dégage de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition d'un composé dichromé qu'on peut obtenir à froid après un temps considérable, et qui a la formule prévue

$$C^6H^6, 2CrO^2Cl^2.$$

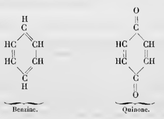
L'action de la chaleur dans les conditions de sa formation décompose ce corps et c'est le dérivé

$$C^6H^4, 2CrO^2Cl$$

qu'on peut isoler des préparations chaudes.

Le produit de la réaction qui vient d'être décrite, mis au contact d'un excès d'eau, se dédouble en sels chromiques et en quinone conformément à la théorie qui précède ce Chapitre et qu'il est inutile de répéter ici. La quinone reste dissoute dans la benzine qu'on avait prise en excès et qui surnage fortement colorée en jaune. On l'isole par distillation.

Dans cet exemple de la benzine, l'attaque est fort difficile et c'est le noyau phénylique qui est attaqué pour donner une dicétone : la quinone ordinaire



Benzine. Quinone.

La quinone qu'on n'avait pas obtenue par oxydation directe de son carbone générateur ne résulte encore que d'un nombre très restreint de réactions.

Le phénol est attaqué par le chlorure de chromyle avec une extrême violence. Il se forme comme dans les cas précédents un précipité d'addition de couleur très foncée qui est converti par l'eau en sels chromiques. Ces sels, décomposés par la potasse en excès, laissent à la filtration de l'oxyde

de chrome, tandis qu'il passe des chromates et la solution potassique du dérivé organique qui a pris naissance. Celui-ci est précipité par l'acide chlorhydrique sous la forme d'une poudre blanche dont la formule est $C^{12}H^{10}O^3$. Cette matière à fonction basique est un éther de l'hydroquinone $C^6H^4(OH)^2$; sa formule développée doit s'écrire

$$C^6H^4 \diagup^{OH} \quad {}^{HO}\diagdown C^6H^4 \quad (\text{liés par } O)$$

En effet, la nouvelle substance oxydée par du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique se transforme en quinone, ce qui fixe en *para* la position des liaisons.

Le nitrotoluène traité par le chlorure de chromyle directement, sans addition de sulfure de carbone, et même en chauffant vers 150°, car la réaction se fait très difficilement, donne, comme les matières précédentes, un précipité brun qui, traité par l'eau et ensuite par la potasse, conduit à un dérivé à fonction acide ayant la formule $C^7H^5O^2AzO^2$ de la nitrotoluquinone. C'est une belle matière cristallisée en écailles nacrées.

La parabibromobenzine, traitée de même par l'acide chlorochromique, conduit à un sel sodique cristallisé en belles aiguilles rouges : le chloranilate de sodium $C^6Cl^2O^2(ONa)^2$.

Des corps appartenant à des fonctions organiques très diverses peuvent être méthodiquement transformés en aldéhydes; en d'autres termes, on peut ajouter la fonction aldéhydique $-COH$ à celles qu'ils contiennent déjà.

Bromotoluènes. — Un mélange des trois bromotoluènes étant traité à chaud par du chlorure de chromyle, on observe un dégagement d'acide chlorhydrique et la formation d'un abondant précipité brun cristallin. Ce dernier repris par l'eau donne de l'aldéhyde bromobenzoïque bientôt oxydée par l'acide chromique du milieu. On peut pour cette raison isoler de la liqueur en traitant par la soude, puis par un acide, une quantité considérable d'acide parabromobenzoïque fusible à 250°.

Anéthol $CH^3-O-C^6H^4-CH=CH-CH^3$. — Cette molécule présentant une lacune se rompt en ce point, et, par distillation à la vapeur d'eau des composés chromiques bruns, on obtient de l'aldéhyde anisique $CH^3-O-C^6H^4-COH$.

10. Oxydation des carbures aromatiques.

L'oxydation des carbures aromatiques, partant des méthyles par le chlorure de chromyle, est particulièrement simple.

Le *métaxylène,* attaqué par le chlorure de chromyle, donne, comme cela était à prévoir, le composé $CH^3-C^6H^4-CH^3(CrO^2Cl^2)^2$, et, par l'action de l'eau, l'aldéhyde métaméthylbenzoïque $CH^3_{(1)}-C^6H^4-COH_{(3)}$. En 1890, M. Bornemann appliquant cette méthode, a obtenu de même les aldehydes ortho et paraméthylbenzoïques et a constaté, ainsi que M. Fiquet, que cette méthode seule permettait d'obtenir aisément de grandes quantités des aldéhydes précitées. Comme produits accessoires, il se fait dans ces traitements une petite quantité de chlorures de xylyle.

Le mésitylène ou triméthylbenzine symétrique se convertit, comme tous les corps précédents, en un produit d'addition intermédiaire $(CH^3)^3C^6H^3$, $2CrO^2Cl^2$ que l'eau transforme en aldéhyde mésitylénique $C^6H^3(CH^3)^2.COH$.

Le cymène $C^{10}H^{14}$, dont on ne connaissait pas encore la constitution exacte en 1878, a été oxydé comme les corps précédents. Il se fait dans ce cas le composé prévu $C^{10}H^{14}.2CrO^2Cl^2$ et celui-ci, par l'action de l'eau, se convertit aisément en une huile jaune dont les rendements sont fort élevés. Cette huile se combine au bisulfite de soude et présente tous les caractères d'une aldéhyde $C^{12}H^{12}O$.

Après ces premiers essais, une quantité notable de l'aldéhyde dérivée du cymène a été préparée. C'est une huile bouillant à 223° et présentant les propriétés générales de l'aldéhyde cuminique. Toutefois, aucune expérience tendant à fixer la position des groupes n'a été faite. M. Paterno et Scichilone (*Gazz. chimica,* t. XI, p. 55) ont contesté que ce fût là une aldéhyde, mais bien à tort, car la matière que j'ai préparée a été régénérée d'un dérivé bisulfitique cristallisé, réduisait les sels d'argent ammoniacaux et colorait en violet la fuchsine sulfureuse. D'ailleurs, plus tard [1], MM. Miller et Rhode ont reconnu comme nous la nature aldéhydique de cette substance. L'aldéhyde cuminique bouillant à 223° donne par oxydation de l'acide p-toluique; cela, selon MM. Paternò et Scichilone, exclurait la possibilité d'une aldéhyde, ce qui est complètement inexact et, en 1883, dans une réponse à ces auteurs (*Comptes rendus,* t. XCVII, p. 909), j'ex-

[1] *Zur Kenntniss der Etard'schen Reaction* (*Berichte,* t. XXIII, p. 1070-18).

pliquais la formation de l'acide toluique que j'avais obtenu moi-même en donnant à l'aldéhyde du cymène la formule

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COH$$

d'une aldéhyde β-tolylpropionique. On admettait alors que le cymène contient un propyle normal.

Depuis que la constitution du cymène a été établie par Meyer, Miller et Rhode (*loc. cit.*) ont admis la formule d'une aldéhyde α-tolylpropionique ou paraméthylhydratropique

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH\text{-}COH \\ \quad\quad\ | \\ CH^3\text{-}C^6H^4. \end{array}$$

Errera est arrivé au même résultat. Le cymène ou méthylparaisopropylbenzine donne donc avec le chlorure de chromyle une aldéhyde, ainsi que cela résultait de mes premiers travaux. Cette aldéhyde est une aldéhyde tolylpropionique, comme je l'ai montré le premier.

11. Sur les aldéhydes des terpènes.

En 1880, je n'ai fait que signaler brièvement l'oxydation des terpènes, à l'état d'aldéhydes. Depuis lors, MM. G. Henderson et W. Smith [1] ont essayé sans succès de refaire cette préparation, ce qui m'a engagé à la reprendre sur une plus grande quantité et m'a permis de confirmer mes premières recherches.

L'oxydation des terpènes présente un intérêt tout spécial, parce que ces carbures naturels si nombreux, si variés et si mal connus se détruisent d'ordinaire complètement à l'oxydation. C'est là une des causes qui nous empêchent de connaître leur constitution aussi exactement que celle des autres matières organiques.

Un terme de la série terpénique est particulièrement stable et a donné à M. Berthelot un dérivé d'oxydation régulier : le camphre. Il s'agit du camphène.

La préparation du camphène étant des plus longues et des plus fastidieuses, j'ai cherché tout d'abord un moyen de l'obtenir aisément, et j'y

[1] *Chemical Society*, t. LV, p. 45.

suis arrivé après divers essais en faisant digérer à 110° du chlorhydrate de térébenthène avec de la litharge

$$\underbrace{2C^{10}H^{16}.HCl}_{\text{Chlorhydrate de térébenthène.}} + PbO = PbCl^2 + H^2O + \underbrace{2C^{10}H^{16}}_{\text{Camphène.}};$$

on distille ensuite le camphène inactif formé et on le rectifie. Les rendements de cette nouvelle préparation sont excellents.

Le camphène, par la réaction au chlorure de chromyle, se transforme en un précipité organo-chromique $C^{10}H^{16}.2CrO^2Cl^2$, qu'on sépare à la trompe des solutions sulfocarboniques où il a pris naissance et qu'on distille à la vapeur d'eau. Il passe ainsi une *aldéhyde* inconnue jusqu'à ce jour qui rend violette la fuchsine sulfureuse, et se combine au bisulfite de sodium. Régénérée de cette combinaison l'*aldéhyde camphénique* $C^{10}H^{14}O$ est solide et ressemble remarquablement au camphre $C^{10}H^{16}O$. Elle s'oxyde *spontanément* à l'air et en quelques jours elle s'est entièrement transformée en un acide carboxylé $C^{10}H^{14}O^2$, fusible à 65°, bouillant à 263°, et que la vapeur d'eau peut aisément entraîner. L'étude de cet acide montre qu'on doit écrire sa formule comme suit :

$$CH^3 - C^6H^4 - CH\begin{cases} CH^3 \\ CO^2H. \end{cases}$$

Ainsi le camphène donne l'acide hydroparaméthylhydratropique comme le cymène donne l'acide paraméthylhydratropique.

Il est curieux de voir ainsi le groupe des terpènes rattaché par une oxydation facile au dérivé hydrogéné d'un des éléments constituants de l'atropine.

Par les méthodes d'oxydation connues, le camphène est converti en camphre ou complètement détruit. Le chlorure de chromyle, étant une méthode de transformation régulière des groupes CH^3 en groupes COH, conduit à un résultat tout différent : il se fait une aldéhyde facilement oxydable à l'air.

Le cas du camphène n'est pas isolé; plusieurs terpènes ou terpylènes que j'ai sommairement examinés sont convertis régulièrement en aldéhydes. L'un de ces terpènes, l'essence de térébenthène ordinaire, a été étudié d'une façon plus complète et, par la méthode précisée, j'ai obtenu une *aldéhyde* liquide réduisant les sels d'argent et colorant la fuchsine sulfureuse

en violet. Cette aldéhyde bout à 205° ; elle est douée de l'odeur agréable des essences naturelles.

12. Recherches sur la nicotine et l'isodipyridine.

En 1879, mon regretté maître M. Cahours, se proposant de faire une étude de la nicotine plus complète qu'on ne l'avait faite jusqu'alors, voulut bien m'associer à ce travail, et, grâce à l'obligeance du savant directeur de l'École d'Application des Tabacs, M. Schlœsing, il nous fut possible de préparer plus d'un kilogramme de nicotine.

La nicotine, chauffée avec environ 20 pour 100 de son poids de soufre à 140°, prend une teinte verte intense ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré en très grande abondance. Dès que le dégagement gazeux se ralentit, on cesse de chauffer et l'on abandonne la masse au repos pendant quelques jours. On trouve alors des cristaux faciles à séparer de la nicotine et qu'on purifie par dissolution dans un acide, reprécipitation et cristallisation dans l'alcool.

On obtient par ces traitements une très belle matière cristallisée jaune, dont la composition est représentée par la formule $C^{20}H^{18}Az^{4}S$; elle a reçu le nom de *thiotétrapyridine*. C'est une base diacide dont le chlorhydrate, le chloroplatinate et le chloromercurate ont respectivement pour formule

$$C^{20}H^{18}Az^{4}S.2HCl, \quad C^{20}H^{18}Az^{4}S.2HClPtCl^{4}$$

et

$$C^{20}H^{18}Az^{4}S.2HCl.2AuCl^{3}.$$

Le soufre diatomique unit ici deux molécules de nicotine déshydrogénée $C^{10}H^{10}Az^{2}$.

La base sulfurée qui vient d'être décrite a été soumise à diverses réactions en vue de fixer sa constitution ou d'en dériver des substances nouvelles capables de nous éclairer sur la nature de la nicotine dont elle dérive.

L'oxydation par l'acide azotique convertit la thiotétrapyridine en azotate d'acide nicotianique $C^{5}H^{4}(CO^{2}H)Az, AzO^{3}H$; elle se comporte donc à ce point de vue comme la nicotine elle-même : elle en a conservé les groupements fondamentaux.

C'est en étudiant la désulfuration de cette base que les résultats les plus intéressants ont été obtenus. Nous avons pu isoler dans ce cas une base

$C^{10}H^{10}Az^2$ nommée par nous *isodipyridine* et qui joue un rôle important dans les discussions relatives à la constitution de la nicotine. Cette base représente, en effet, de la nicotine déshydrogénée

$$\underbrace{C^{10}H^{14}Az^2}_{\text{Nicotine.}} = H^4 + \underbrace{C^{10}H^{10}Az.}_{\text{Isodipyridine.}}$$

Mais, ce résultat n'étant obtenu que par une voie assez détournée et dans une pyrogénation, il aurait pu subsister quelques doutes sur la réalité de la relation ci-dessus. Essayant divers oxydants en vue d'une démonstration directe, nous nous sommes arrêté au ferricyanure de potassium alcalin. Cette source d'oxygène agit selon l'équation

$$\underbrace{C^{10}H^{14}Az^2}_{\text{Nicotine.}} + O^2 = 2H^2O + \underbrace{C^{10}H^{10}Az^2.}_{\text{Isodipyridine.}}$$

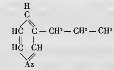
L'isodipyridine isolée des produits de l'oxydation montre nettement sa relation avec la nicotine. Oxydée par l'acide azotique, la nicotine ne se comporte plus de même, elle se transforme en acide nicotianique

$$C^5H^3AzCO^2H,$$

comme l'a montré Laiblin.

L'isodipyridine est une base inactive, bouillant à 275° et sentant les champignons. Elle est monoacide et donne un chloroplatinate dont la formule est $(C^{10}H^{10}Az^2HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$.

Un élément d'information important dans l'étude de la constitution des alcaloïdes est la distillation sèche. Souvent on voit dans ce cas échapper à la destruction pyrogénée des fragments moléculaires particulièrement stables, qui nous éclairent sur la nature de l'ensemble. Dans cette pensée, une forte quantité de nicotine (500gr) a été envoyée dans un tube de fer de 1m,25 chauffé au rouge sombre. Dans ces conditions, les $\frac{4}{5}$ ont échappé à la destruction. La partie décomposée donne de l'éthylène, de l'acide cyanhydrique, de l'hydrogène, de la pyridine et de la picoline. Mais le produit principal de la réaction, celui qui par sa quantité est presque l'unique résultat de la transformation, est la β-normalpropylpyridine. Cette collidine bout à 171°.



Sa constitution est démontrée par ce fait qu'elle donne à l'oxydation de l'acide nicotianique et qu'elle n'est pas identique avec la β-isopropylpyridine, la seule collidine pouvant aussi donner cet acide par oxydation.

13. Dérivés d'oxydation et de réduction de la nicotine.

La nicotine s'oxyde toujours en donnant de l'acide nicotianique et dans mes nombreux essais j'ai trouvé seulement une réaction ne donnant pas ce résultat. L'oxyde de mercure convertit la base bouillante en une oxytrinicotine $(C^{10}H^{9}Az^{2})^{3}O^{2}$, comparable à la thiotétrapyridine déjà décrite : $(C^{10}H^{9}Az^{2})^{2}S$.

Les recherches que M. Cahours et moi avions entreprises sur la nicotine ayant montré que cette base est un dérivé d'hydrogénation, je me suis proposé de chercher si cette hydrogénation était limite et si la base naturelle ne pourrait fixer encore de l'hydrogène.

Dans ce but, de la nicotine est chauffée en vase clos avec de l'acide iodhydrique fumant et du phosphore. Une partie de la nicotine échappe à la réaction ; l'autre partie est transformée en un mélange d'hydrocollidine qui se fait également par l'action du sélénium et d'une nouvelle base, l'hydronicotine $C^{10}H^{16}Az^{2}$, bouillant à 263°. L'hydronicotine, le premier dérivé hydrogéné connu de cet alcaloïde, est une base lévogyre diacide, d'une odeur faible. Elle est visqueuse et soluble dans l'eau ; son chloroplatinate insoluble jaune clair permet de la séparer aisément de la nicotine. Ce sel a pour formule $C^{10}H^{16}Az^{2}\,2HCl, PtCl^{4} + H^{2}O$.

L'action du sélénium sur les composés organiques n'est pas connue ; dans une réaction de cette substance sur la nicotine, nous avons, M. Cahours et moi, obtenu des résultats qui la montrent agissant par substitution comme le soufre. Mais l'hydrogène sélénié peu stable fonctionne ensuite comme réducteur. C'est dans ces conditions que s'est formée une base nouvelle de la série pyridique : l'*hydrocollidine*. La nicotine mise en digestion à 245° au réfrigérant ascendant en présence de sélénium vitreux donne lieu à un abondant dégagement de sélénhydrate d'ammoniaque dont les cristaux lamelleux tendent à obstruer les tubes à dégagement. Ainsi le sélénium enlève à la nicotine à la fois de l'hydrogène et de l'azote. Sans doute l'hydrogène sélénié qui se forme dès l'abord par substitution simple, comme dans le cas du soufre, réduit à fond un des azotes de la nicotine et l'emporte à l'état d'ammoniaque.

Après une digestion prolongée, on distille à la vapeur d'eau et il est facile

de séparer une base nouvelle insoluble dans l'eau, d'une odeur aromatique, bouillant à 205°, et à laquelle l'analyse attribue la formule d'une hydrocollidine $C^8H^{13}Az$. Les sels de cette base ont été analysés; ce sont entre autres $C^8H^{13}Az.HCl$, $(C^8H^{13}AzHCl)^2PtCl^4$, $C^8H^{13}AzHClAuCl^3$.

Nous avons donc démontré dans ces recherches que la nicotine est un tétrahydro dérivé et qu'une notable portion de cet édifice moléculaire est construit selon le plan connu de la collidine.

La nicotine en solution aqueuse se combine directement au brome et il se forme une matière qu'on peut faire cristalliser dans l'eau de brome chauffée à 70°. Ce dérivé est un tétrabromure $C^{10}H^{14}Az^2Br^4$, qui perd du brome par dissociation même au sein de l'eau.

14. Sur la saturation des azotes de la nicotine et sur une acétylnicotine.

L'isodipyridine, que M. Cahours et moi avons découverte, a fait supposer à un grand nombre de chimistes que la nicotine pourrait être l'hydrure de l'un des *dipyridyles* isomères connus, par exemple,

```
      H  H        H² H
      C—C         C—C
     //   \\   H /   \\
   Az       C—C        Az
     \     /   \     /
      C—C         C—C
      H² H²       H² H²
```

Mais l'expérimentation directe a montré qu'il n'en était pas ainsi et diverses autres formules ont été proposées. Sans doute les schémas organiques sont sujets à varier avec les faits que les recherches nouvelles apportent sans cesse et qu'ils ont mission de représenter, mais en un temps donné on peut admettre que certaines formules représentent exactement l'ensemble des résultats acquis. L'expression qui me paraît actuellement jouer ce rôle est la suivante :

```
      H      H
      C      C—CH²—CH³
    /  \\  /(3) \
  HC     C(2)   (4)CH²
  ||     |         |
  HC     C(1)   (5)CH²
    \  //  \(6) /
     Az     Az   H
```

Et voici les faits connus qu'elle explique correctement :

1° La nicotine est rotatoire par le carbone (3). Cette activité optique

se conserve dans ses hydrures et *disparaît* dans l'isodipyridine ayant perdu par oxydation $2H^2$ éliminés aux points (3), puis (4), (5), (6);

2° Outre le dihydrure que j'ai signalé plus haut, la nicotine donne un hexabydrure (Liebrecht) qui est une base *diimidée* (Pinner). Une base d'hydrogénation diimidée est inadmissible avec la formule que Pinner lui-même propose :

$$\begin{array}{l}(C^5H^4Az) - CH - CH^2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad \rangle CH^2. \\ \quad CH^3 - Az - CH^2 \end{array}$$

3° La pyrogénation de la nicotine donne presque exclusivement de la β-propylpyridine (Cahours et Étard) par suite du départ des groupes (4), (5), (6);

4° Bien que l'oxydation attaque la nicotine en deux points de la formule proposée, il ne se fait jamais que de l'acide monocarbopyridique.

5° La nicotine chauffée à 250° ou 280° avec HCl ou HI saturés n'a permis à aucun chimiste d'observer un dégagement de CH^3Cl ou CH^3I. Cette base ne contient donc pas de groupe $CH^3-\overset{|}{Az}-$. Il sera démontré dans la Note suivante que, par contre, la nicotine renferme le groupe AzH.

Hydrate quaternaire de diacétylnicotine. — La nicotine, chauffée en vase clos avec de l'anhydride acétique à 150°, s'y combine; il ne se fait pas de gaz donnant de la pression. La combinaison nouvelle distille en commençant à se décomposer vers 330°. On a ainsi une base limpide épaisse ne conservant plus aucune trace de la saveur prodigieusement âcre de la nicotine, mais douée d'une grande amertume. Cette base n'est pas altérée par la soude concentrée, même chaude, qui la déplace simplement par voie de solubilité de sa solution aqueuse.

M. Pinner a de son côté obtenu, par l'acide acétique, une matière qu'il n'a pas réussi à purifier et à laquelle il a donné le nom vague de *combinaison d'acide acétique et de nicotine* $C^{10}H^{14}Az^2 + C^2H^4O^2$. Il pense, *a priori*, que je n'ai pu obtenir de meilleurs résultats.

Le chloroplatinate acétylnicotique a un aspect et une composition caractéristiques; il renferme $C^{10}H^{14}Az^2(C^2H^3O)^2OHClPtCl^4$.

Des propriétés de ce chloroplatinate et de celles de la base libre résistant aux alcalis on doit conclure qu'il s'agit d'un hydrate quaternaire de dérivé acétylé

$$[(C^{10}H^{13}Az) = Az(C^2H^3O)^2OH].$$

15. La benzoylnicotine.

De l'exposé précédent de la formule de la nicotine il résulte qu'elle doit contenir un groupe AzH, ce qu'il est facile de prouver.

La nicotine sèche mise en présence du chlorure de benzoyle récemment distillé et chauffée sous la pression atmosphérique dégage du gaz chlorhydrique; 16^{gr},2 de nicotine ont ainsi permis de recueillir 1800^{cc} de ce gaz au lieu de 2200^{cc} prévus par la théorie.

Pour qu'un dégagement de gaz chlorhydrique dans ces conditions soit possible, il faut nécessairement que la nicotine contienne de l'hydrogène lié à l'azote. Il se fait alors du chlorhydrate de benzoylnicotine

$$(C^{10}H^{13}Az)Az\,\boxed{H+Cl}\,C^6H^5CO = (C^{10}H^{13}Az)Az\text{-}CO\text{-}C^6H^5,\ HCl.$$

Ce chlorhydrate, dissocié par l'action de la chaleur, perd à peu près tout son acide chlorhydrique. C'est bien, en effet, une dissociation, car si le gaz acide communique quelque temps avec le ballon où il s'est produit, il est résorbé.

La benzoylnicotine est un alcaloïde incristallisable visqueux d'une odeur vireuse et d'une saveur très faible, amère, nullement âcre. C'est une base *monoacide* faible, insoluble dans l'eau et ne se dissolvant que dans un excès notable d'acide chlorhydrique étendu. Son chloroplatinate est jaune cristallin :

$$[C^{10}H^{13}Az^2(C^7H^5O)\,HCl]^2\,PtCl^4.$$

Voici une seconde preuve non moins nette de la présence d'un groupe AzH dans la nicotine.

Quand on chauffe cette base avec de l'aldéhyde benzoïque en vase clos, le mélange, d'abord limpide, se sépare en deux couches dont l'une est de l'eau pure. Il se fait en même temps une de ces bases dérivées des aldéhydes qui sont fort peu solubles dans les acides et qu'on désigne sous le nom de *bases de Gerhardt* ou *de Schiff*.

16. Les produits de condensation de la glycérine avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

De la glycérine sèche soumise à la distillation avec du chlorure ammonique donne un certain nombre de produits huileux non définis et une

base forte, liquide, bouillant à 155°, et extrêmement hygroscopique.

Cette base diazotée a pour formule $C^6H^{10}Az^2$, elle est monoacide et ne donne qu'un dérivé monoiodéthylique. Elle n'est que très faiblement toxique.

En 1881, nous avons désigné cette nouvelle substance ne pouvant entrer dans aucune des séries alors connues sous le nom provisoire de *glycoline;* elle est très probablement identique aux bases isolées depuis par M. Tanret dans l'action de l'ammoniaque sur le sucre ou formées en même temps que l'alcool amylique dans la fermentation industrielle des produits amylacés.

Dennsted (*Berichte*, t. XXIV, p. 4105) a préparé la glycoline par ma méthode en 1892 et la considère comme ayant une structure analogue à celle de la piperazine.

```
        AzH
       /   \
CH³—C       CH
      ||     ||
      HC     C—H³
       \   /
        AzH
```

17. Sur la formation des acides anhydres de la série grasse et de la série aromatique par l'action de l'anhydride phosphorique sur leurs hydrates.

On sait que les anhydrides des acides gras ou aromatiques n'ont pu être obtenus par Gerbardt que grâce à un procédé détourné. De ce fait que la déshydratation simple des acides monobasiques ne semblait pas conduire à leurs anhydrides, on concluait qu'ils ne contenaient pas d'eau ou qu'on devait doubler leurs molécules. Ces discussions ont aujourd'hui perdu de leur intérêt. M. H. Gal et moi avons pensé que les formules actuelles, n'indiquant aucune impossibilité dans la formation des anhydrides

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^3-COOH\\CH^3-COOH\end{matrix}}_{\text{Acide acétique.}} - H^2O = \underbrace{\begin{matrix}CH^3-CO\\CH^3-CO\end{matrix}\!\!>O}_{\text{Anhydride acétique.}}$$

on pouvait, par l'action de l'anhydride phospborique agissant comme

déshydratant, convertir l'acide acétique en son anhydride. L'expérience a confirmé cette manière de voir. Toutefois, les rendements sont faibles.

18. Nouvelle préparation de l'amylène.

Ayant eu, en 1878, occasion de préparer de l'amylène par les procédés recommandés par différents auteurs, je pus constater que cet hydrocarbure, considéré alors comme très rare, n'était obtenu qu'en quantité faible. C'est dire que sa préparation était très défectueuse. On faisait digérer de l'alcool amylique pendant 24 heures avec du chlorure de zinc fondu. Dans ces conditions, à mesure que l'amylène se forme par déshydratation, il est condensé en polyamylènes et l'on n'obtient en réalité que celui qui se fait pendant la distillation finale. Le dispositif que j'ai alors proposé a été de suite adopté; il permet d'obtenir à bas prix des quantités considérables d'amylène. Dans une bouteille en fer, de celles servant au transport du mercure, on place environ 500^{gr} de chlorure de zinc qu'on maintient en fusion. Sur le chlorure fondu, on laisse tomber goutte à goutte de l'alcool amylique. Aussitôt formé, l'amylène est entraîné dans un réfrigérant avec l'alcool en excès qui a pu échapper à la réaction et dont on le sépare aisément en distillant.

La polymérisation est ainsi sensiblement nulle. Comme dans les préparations antérieures partant d'un alcool amylique complexe, on arrive à un mélange d'amylènes.

Les alcools butylique et propylique échappent à peu près complètement à la décomposition en présence d'alcool amylique. Cependant MM. Le Bel et Greene ont pu préparer des butylènes et des propylènes, en appliquant ce procédé, mais en chauffant à plus haute température les alcools précités à l'état pur.

19. Recherches sur la strychnine. (En collaboration avec M. Gal.)

La strychnine est un alcaloïde fort bien défini et que l'on peut se procurer en abondance. Malgré cela, on sait très peu de chose sur sa constitution. Dans ce travail, après divers essais, on s'est arrêté à l'action de la baryte en vase clos. L'alcaloïde, mélangé d'au moins dix fois son volume

d'eau de baryte saturée, est chauffé à 140° pendant environ trente heures. Les tubes, ouverts à l'abri de l'oxygène, contiennent un liquide ambré que l'on additionne d'eau, puis que l'on sature d'acide carbonique pour chasser la baryte. Il se dépose par évaporation des eaux filtrées des cristaux peu solubles d'une base dont la composition est $C^{21}H^{26}Az^{2}O^{4}$, soit de la strychnine, plus les éléments de deux molécules d'eau; nous avons nommé cette matière *dihydrostrychnine* pour cette raison. On peut la manier particulièrement bien à l'état de tartrate, ce sel cristallisant aisément. Des eaux mères de la cristallisation on peut séparer une seconde base plus altérable que la précédente, mais dont le tartrate cristallise bien et se conserve facilement. C'est la *trihydrostrychnine* $C^{21}H^{28}Az^{2}O^{5}$.

Ces nouvelles bases et leurs sels sont fort oxydables à l'air et par les réactifs, elles réduisent avec formation de miroir les sels d'argent.

Postérieurement à nos recherches, MM. Loebisch et Schoop ont préparé une base qu'ils considèrent comme isomère de la nôtre et nomment *strychnol*. Plus récemment, en 1891, J. Tafel a préparé une grande quantité de dihydrostrychnine par notre méthode et en a fait de nombreux dérivés. Il considère notre base comme isomérique de celle de Loebisch et Schoop et possédant la fonction d'un acide amidé.

20. Préparation du phénylindol.

Laurent et Gerhardt ont fait agir les premiers l'aldéhyde benzoïque sur l'aniline. Il se sépare de l'eau et l'on obtient une base très faible qu'ils ont nommée *benzylène aniline*

$$C^{6}H^{5}-Az=CH-C^{6}H^{5}.$$

On se demande pourquoi cette base et ses analogues sont nommées maintenant *bases de Schiff*.

Espérant, à une époque où elles étaient encore peu abondantes, faire la synthèse de bases pyridiques, j'ai soumis à la pyrogénation la benzylène orthotoluidine

$$CH^{3}-C^{6}H^{4}-Az=CH-C^{6}H^{5}.$$

Deux réactions se passent simultanément dans la distillation sèche. Une partie de la base se transforme en toluène et en benzonitryle, l'autre

se convertit en une base extrêmement faible, fusible à 170° et bouillant à 360°, dont la formule $C^{14}H^{11}Az$ est celle d'une méthylphénanthridine ou d'un phénylindol.

21. Sur les aldéhydes et acétones bromées résultant de l'action du brome sur les alcools de la série grasse.

Une grande partie de nos connaissances en Chimie organique repose sur une généralisation hâtive, qui fait croire que les résultats acquis pour un ou deux des premiers termes des séries doivent nécessairement se vérifier dans la suite des termes homologues. Cette confiance empêche souvent de rechercher la vérité et immobilise pendant de longues années une question. Ainsi, on sait que le chlore ou le brome, réagissant sur l'alcool vinique, donnent du chloral $CCl^3 - COH$, ou du bromal $CBr^3 - COH$. On n'a pas hésité à admettre implicitement que les autres alcools agiraient de même.

Je me suis occupé de rechercher expérimentalement ce qui se passe dans l'action du brome sur les premiers alcools de la série grasse, et il paraît à peine croyable que ces réactions restassent à faire. On ne trouve cependant dans l'excellent *Répertoire* de Beilstein, de mars 1893, que les recherches que j'ai faites sur ce point, ce qui confirme le résultat infructueux de mes recherches bibliographiques.

M. V. Meyer, postérieurement, s'est occupé d'un sujet analogue : l'action du brome sur les dérivés bromés des hydrocarbures. Dans ce cas, l'oxygène n'intervient pas comme dans celui dont je me suis occupé.

Alcool propylique. — Le brome réagit assez lentement sur cet alcool, à l'ébullition; il ne se fait pas, comme cela a été dit par analogie, du propylbromal combiné ou non à de l'alcool propylique. Le produit de la réaction est de l'aldéhyde propionique bibromée $COH - CBr^2 - CH^3$, formée en vertu de l'équation

$$C^3H^8O + Br^6 = C^3H^4Br^2O + 4HBr;$$

mais cet acide bromhydrique dégagé au sein de l'alcool encore en excès l'éthérifie et l'équation finale de la réaction est

$$5C^3H^8O + Br^6 = C^3H^4Br^2O + 4C^3H^7Br + 4H^2O;$$

quand l'alcool choisi est d'une éthérification difficile, l'acide bromhy-

drique se dégage et l'on n'a qu'une aldéhyde bromée ou une bromacétone pour les alcools secondaires.

La bibromopropionaldéhyde est un liquide incolore extrêmement irritant, réduisant les sels d'argent et se combinant aux bisulfites. Il donne avec l'eau un bihydrate parfaitement cristallisé.

Alcool isopropylique. — Cet alcool, par le brome, donne du bromure d'isopropyle et de la tribromacétone $CH^3 - CO - CBr^3$. C'est là le meilleur procédé pour obtenir cette substance pure.

Il n'y a pas lieu d'insister dans ce résumé sur des réactions trop techniques; qu'il me suffise de dire que les divers alcools butyliques et amyliques ont donné les mêmes résultats, savoir des aldéhydes ou des acétones bromées.

Toutes ces substances ont un grand intérêt au point de vue de la synthèse organique, parce qu'elles permettent d'introduire dans les molécules des groupes complexes contenant les fonctions COH et CO. On n'a pu les utiliser que très rarement, car il était à peu près impossible de les préparer. Je pense, en raison des rendements élevés que donnent mes réactions, qu'il n'y aura plus lieu de tenir compte de ces difficultés. M'efforçant de connaître les transformations opérées par le brome dans leur plus grande généralité, j'en ai essayé l'action sur quelques alcools tertiaires. L'hydrate d'amylène, par exemple, agit en éliminant de l'eau, selon l'équation

$$(CH^3)^2 = C(OH) - CH^2 - CH^3 + Br^2 = (CH^3)^2 CBr - CHBr - CH^3 + H^2O.$$

22. Sur un carbure de la série terpénique contenu dans les huiles de gaz comprimé.

Dans l'industrie du gaz comprimé, on fait tomber dans de longs cylindres, chauffés au rouge cerise, des huiles lourdes, des schistes bitumineux d'Autun. Il se fait ainsi de l'éthylène, des propylènes, butylènes, érythrènes, etc., servant à l'éclairage, mais aucun des produits liquides de cette pyrogénation n'a encore été étudié.

Nous avons observé, M. P. Lambert et moi, que les huiles de gaz précitées sont formées de 60 pour 100 de benzine, 10 pour 100 de toluène, 6 pour 100 de carbures non saturés légers et enfin 10 pour 100 d'huiles bouillant de 140° à 190°.

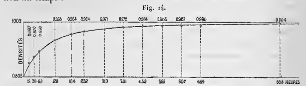
Ces dernières huiles passent à 167° en se dédoublant; elles ont la formule $C^{10}H^{12}$.

Le dédoublement est ainsi

$$C^{10}H^{12} = 2C^5H^6.$$

La matière C^5H^6, qu'on peut appeler *pyropentylène* pour rappeler son origine, bout à 42°. Densité 0,803. Le pyropentylène a la curieuse propriété de se polymériser spontanément à froid, ce qu'on peut constater en observant l'augmentation de la viscosité et surtout de la densité du liquide. Au bout de peu d'heures, la constitution de cette curieuse matière a déjà changé, et le graphique suivant met en évidence la condensation en fonction du temps :

Fig. 14.



Le résultat de la polymérisation ramène au carbure primitif, qui est ainsi un dipyropentylène susceptible de cristalliser.

Voici une réaction nouvelle qui pourra sans doute servir à caractériser d'autres carbones incomplets; C^5H^6, agité avec une solution d'acide sulfureux, s'y combine directement, comme le ferait une aldéhyde avec un bisulfite. Il se forme bientôt des cristaux blancs d'un produit d'addition sulfureux $C^{10}H^{12}.2SO^3H^2$ ou $C^5H^6.SO^3H^2$.

Le pyropentylène n'est identique ni avec le valylène, ni avec le pirylène.

23. Action du chlorure de zinc sur le chlorocamphre. — Relation entre le camphre et le carvacrol.

Le chlorure de zinc, même à la dose de deux ou trois centièmes, réagit sur le camphre chloré pour en éliminer HCl. Il se forme, dans ces conditions, une forte quantité de carvacrol $C^{10}H^{14}O$ et un carbure C^9H^{16} identique au campholène de M. de Lalande. En même temps, il se dégage de l'oxyde de carbone.

Il est donc impossible de considérer le campholene comme un méthylhydroxylène, l'hexagone du camphre ayant été rompu par perte de CO.

La relation entre le chlorocamphre et le carvacrol me paraît pouvoir être exprimée simplement en adoptant pour ces corps des formules qui expriment leurs propriétés mieux que celles ordinairement usitées; on aurait alors

```
        CH³                          CH³
        |                            |
        C                            C
      /   \                        /   \
  ClHC  |  C—H                  HC  |  C—H
    |   |  | >O  = HCl +        ||  |  | >O
  HHC   |  C—H                  HC  |  C—H
      \   /                        \   /
        C                            C
        |                            |
        C³H²                         C³H²
     Camphre.                     Carvacrol.
```

En effet, les réactions d'un grand nombre de phénols, leur propriété de donner des dérivés hexabromés stables (Benedick), l'existence d'un phénol disodé signalé par M. de Forcrand, la décomposition des phénols et du camphre avec mise en liberté d'oxyde de carbone ne sont guère compatibles avec la présence d'un groupe OH dans tous les cas.

Les relations entre le camphre, la camphorone et le campholène C^9H^{16} sont données par les formules

```
       CH³               CH³               CH³
       |                 |                 |
       C                 C                 C
     /   \             /   \             /   \
  H²C  |  C—H       H²C  |  C=O       H²C  |  CH²
   |   |  | >O       |   |  |          |   |  |
  H²C  |  C—H       H²C  |  |         H²C  |  |
     \   /             \   /             \   /
       C                 C                 C
       |                 |                 |
       C³H⁷              C³H⁷              C³H⁷
    Camphre.         Camphorone.       Campholène.
```

Quant au carbure C^8H^{14}, dont on a considéré le campholène comme dérivé méthylique $C^8H^{13}-CH^3$, il ne peut, en dépit d'une coïncidence de

formule, être un tétrahydroxylène, car il dérive du camphorate de cuivre par perte d'acide carbonique

$$
\underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ H^2C \quad CO^2 \\ | \qquad\quad \rangle Cu \\ H^2C \quad CO^2 \\ C \\ | \\ C^3H^7 \end{array}}_{\text{Camphorate de cuivre.}} = Cu + 2\,CO^2 + \underbrace{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ H^2C \\ | \\ H^2C \\ C \\ | \\ C^3H^7 \end{array}}_{\text{Camphorène.}}
$$

CHIMIE MINÉRALE.

24. Les combinaisons réciproques des sesquisulfates métalliques.

L'acide sulfurique étant bibasique, on peut théoriquement admettre qu'une de ses molécules épuise sa double action sur un seul atome plurivalent ou sur deux atomes plurivalents distincts. Du sulfate de chrome, d'après cela, pourrait s'écrire sous deux formes polymères :

$$Cr^2 \begin{matrix} /\!/ SO^4 \\ = SO^4 \\ \backslash\!\backslash SO^4 \end{matrix} \quad \text{ou} \quad Cr^2 \begin{matrix} / SO^4 \backslash \\ / SO^4 \backslash \\ / SO^4 \backslash \\ \backslash SO^4 / \\ \backslash SO^4 / \\ \backslash SO^4 / \end{matrix} Cr^2.$$

Mais ceci ne peut rester qu'à l'état tout à fait hypothétique pour un sel simple. Il faudrait, pour donner quelques probabilités à cette manière de voir, obtenir des sels doubles doués de propriétés un peu différentes de celles des sulfates simples composants. Il m'a été possible d'appuyer cette théorie par la préparation des composés prévus, notamment d'une série de sels mixtes constituant de véritables disulfates encore inconnus.

Disulfate de fer et d'aluminium $Fe^2(SO^4)^6Al^2$. — En oxydant par l'acide nitrique deux molécules de sulfate ferreux et une de sulfate d'aluminium dissous dans un grand excès d'acide sulfurique à 200°, il se précipite des cristaux lamelleux qui, chauffés à 400° après essorage, ont la formule indiquée. Ce disulfate est insoluble dans l'eau.

Disulfate de manganèse et d'aluminium. — On sait combien il est malaisé d'obtenir des sels manganiques. Cependant, en répétant l'expérience précédente avec du sulfate manganeux, on constate qu'à 250° l'acide azotique versé peu à peu en oxyde le manganèse; la liqueur mixte, jusque-là incolore, devient violette et il se précipite un sable cristallisé

$$Al^2(SO^4)^6Mn^2.$$

Ce sel est une belle matière d'un bleu de cobalt insoluble dans l'eau qui ne l'altère qu'à la longue.

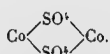
Le sulfate manganeux seul ne se peroxyde pas; il est, d'ailleurs, extrêmement soluble. De même il m'a été possible de préparer les sels

$$Fe^2(SO^4)^6Cr^2,$$
$$Al^2(SO^4)^6Cr^2,$$
$$Fe^2(SO^4)^6Mn^2.$$

Il y a donc là une série complète de sels nouveaux dont les propriétés s'écartent notablement de celles des sesquisulfates ordinaires par la solubilité, la couleur et la stabilité, ce qu'on ne peut, il me semble, attribuer qu'à une constitution spéciale et notamment à la duplication de la formule. Le sulfate de chrome est un sel fort soluble, pourtant on en connaît une modification qui se forme toujours en présence de l'acide sulfurique bouillant et qui est insoluble dans les réactifs : c'est le sulfate rose. Ce sulfate n'est plus soluble comme le sesquisulfate primitif; il présente tous les caractères des sels doubles précédents et doit être représenté par une formule analogue

$$Cr^2(SO^4)^6Cr^2.$$

Outre les sulfates de sesquioxydes qui viennent d'être décrits, on peut préparer des sulfates de protoxyde ayant des propriétés analogues. On sait que le sulfate de cobalt anhydre SO^4Co obtenu par dessiccation du sulfate neutre de cobalt hydraté $SO^4Co + 7H^2O$ est une poudre rose soluble dans l'eau. Ce même sulfate évaporé lentement avec un grand excès d'acide sulfurique laisse un sel anhydre d'un rouge violacé cristallisé en prismes bipyramidés d'aspect hexagonal, simulant le quartz jusque dans les stries perpendiculaires à leur axe. Ce sel est insoluble dans l'eau. Il ne s'hydrate que lentement et n'entre en dissolution qu'après une hydratation préalable qui prend plusieurs jours. Cette différence si nette de propriétés peut s'expliquer par une formule analogue aux précédentes



Ces disulfates insolubles sont précédés, dans les bains sulfuriques, par la formation de sels acides, et c'est l'élimination de cet acide qui, à température élevée, amène la polymérisation de la molécule donnant lieu à des disulfates insolubles dans l'eau et l'acide sulfurique.

Afin de ne pas donner trop d'extension à ce résumé, je me bornerai à

donner les formules de deux séries de ces sulfates mixtes acides que j'ai isolés au cours de mes recherches.

Première série : *contenant des sesquisulfates.*

$Cr^2(SO^4)^3 NiSO^4, 2SO^4H^2, 3H^2O$,
$Cr^2(SO^4)^3, 2SO^4 FeSO^4H^2, 2H^2O$,
$Cr^2(SO^4)^3, 2SO^4 Cu SO^4H^2$,
$Fe^2(SO^4)^3 SO^4Ni, 2SO^4H^2$,
$Fe^2(SO^4)^3 2SO^4Mn, 3SO^4H^2$,
$Al^2(SO^4)^3 2SO^4Fe\ SO^4H^2$,
$Al^2(SO^4)^3 2SO^4Ni\ SO^4H^2$.

Deuxième série : *Sulfates doubles diatomiques acides.*

$2(NiSO^4ZnSO^4)SO^4H^2$, $2(CuSO^4CoSO^4)SO^4H^2$,
$2(FeSO^4ZnSO^4)SO^4H^2$, $2(Fe SO^4CoSO^4)SO^4H^2$,
$2(CuSO^4ZnSO^4)SO^4H^2$, $2(CuSO^4Ni SO^4) SO^4H^2$.

Parmi les sels qui ont été préparés par l'action de l'acide sulfurique en excès sur les sulfates, il en est un particulièrement intéressant : c'est un sulfate de cuivre et de fer. Si, dans une solution équimoléculaire de sulfate ferreux vert et de sulfate cuivrique bleu, on verse un grand excès d'acide sulfurique, il se forme un précipité rouge brun cristallisé. Cette matière a pour formule brute

$$SO^4CuSO^4Fe, 2H^2O;$$

elle n'est pas attaquée par l'acide azotique bouillant, ce qui correspondrait à un état bien particulier du sel ferreux, si réellement il existait dans la molécule, mais on peut aussi bien formuler ce sel singulier

$$Fe^2(SO^4)^3Cu^2SO^4, 4H^2O.$$

Par déshydratation, le sel double précité devient violet; il est alors soluble dans l'aniline et quelques autres substances organiques, malgré l'insolubilité du sulfate de fer dans ces véhicules.

J'ai encore montré dans ce travail qu'on pouvait obtenir par la précipitation de leurs solutions aqueuses, au moyen d'un grand excès d'acide sulfurique, les sulfates monohydratés

$$SO^4CuH^2O,\quad SO^4ZnH^2O,\quad SO^4CoH^2O,\quad SO^4FeH^2O,$$

sous forme de matières cristallisées.

25. Recherches sur les sels de chrome.

On sait que les sels de chrome dissous ou solides se présentent sous deux états particuliers. Il y a des sels violets, stables à froid, qui deviennent très rapidement verts par l'action de la chaleur et des sels verts qui tendent à devenir violets par le refroidissement, mais cette dernière transformation ne se fait qu'avec une extrême lenteur. En vue d'une étude des sels de chrome que je comptais faire et que j'ai publiée depuis (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1889), je me suis préoccupé d'obtenir à volonté l'une ou l'autre modification.

Il résulte des expériences tentées dans cette voie que les solutions vertes de chrome deviennent instantanément violettes par l'addition de *traces* d'un azotite alcalin.

Les solutions violettes d'une origine quelconque passent au vert par l'action d'une minime quantité d'acide arsénique ou d'un arséniate et les solutions ainsi verdies ne peuvent plus devenir violettes sous l'influence des azotites.

Il n'est pas aisé de savoir si une solution verte ne contient pas quelque peu de sel violet. En faisant bouillir une solution d'alun de chrome violet, on la voit passer au vert pur et ce n'est que plusieurs jours après qu'elle redevient ostensiblement violette. Voici un procédé d'observation d'une extrême sensibilité et qui permet de reconnaître les moindres changements d'état (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1889). Les solutions vertes et bouillantes de chrome regardées par transmission à la lumière du gaz sont d'un vert pur; quelques secondes après, par suite du refroidissement, elles paraissent déjà violettes dans ces conditions. On ne doit donc juger de la coloration des sels chromiques qu'à la suite d'une observation faite au gaz et, dans ce cas, presque toutes les solutions qui paraissent vertes se montrent en réalité mêlées de violet.

26. Les sels de sesquioxyde de chrome.

Bien des hypothèses ont été faites pour expliquer les changements de coloration que présentent les sels de chrome, même cristallisés, les *modifications* de ces sels, selon l'expression consacrée. On a pensé, entre autres

choses, que les sels verts étaient d'un degré d'hydratation moins élevé, en se fondant sur cette observation qu'ils résultent toujours de l'action de la chaleur sur les solutions ou sur les sels solides. Ces derniers, s'ils sont violets, deviennent verts par dessiccation *à chaud*. M. Fremy a montré que certains sels violets verdissent par dessiccation dans le vide à froid. Pour essayer d'apporter quelque nouvelle preuve en faveur de cette théorie, j'ai préparé le sulfate et le phosphate chromiques violets. Le sulfate violet de chrome cristallisé que j'ai préparé par la méthode connue de réduction de l'acide chromique par l'éther à froid contenait 18 molécules d'eau

$$Cr^2(SO^4)^3, 18H^2O,$$

au lieu de quinze qu'on lui attribue d'ordinaire. Le sulfate d'alumine, d'après divers auteurs, aurait aussi une formule à 18 molécules d'eau.

Desséché à 100°, le sulfate de chrome perd $12H^2O$; il se transforme en sulfate vert hydraté $Cr^2(SO^4)^3, 6H^2O$, conservant la forme cristalline du sel violet. On peut donc mettre la formule d'hydratation du sulfate de chrome sous la forme

$$[Cr^2(SO^4)^3, 6H^2O], 12H^2O.$$

Par des expériences analogues, la formule du phosphate chromique a pu être fixée; elle est

$$[Cr^2(PO^4)^2, 5H^2O]\, 7H^2O.$$

Ces deux sels violets, le sulfate et le phosphate, peuvent être déshydratés et transformés rapidement, à froid, en sels verts par l'action de l'acide azotique fumant ou du protochlorure de phosphore, corps avides d'eau.

Il paraît donc bien certain que c'est par suite d'une déshydratation que la transformation s'effectue en absence de toute intervention de la chaleur.

27. Recherches sur les chromates.

I. Il s'agit ici d'une réaction de dissociation curieuse : deux sels neutres, le chromate de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque dissous, deviennent de plus en plus acides à 100°, tandis que l'ammoniaque se dégage en totalité. Cette réaction s'explique par la formation d'un sel double intermédiaire que j'ai pu isoler

$$CrO^2 \left\{ \begin{array}{l} OK \\ OAzH^4 \end{array} \right. + H^2O.$$

Deux molécules de ce sel tendent à s'unir en perdant de l'ammoniaque pour former du dichromate de potassium. L'inverse de cette transformation peut se produire à froid, et le chromate de potassium ammoniacal se reforme par l'addition d'ammoniaque au dichromate.

Malgré l'isomorphisme si frappant des sulfates et des chromates alcalins, on ne peut combiner les sulfates de la série dite *magnésienne*, tels que $SO^4R'' + 7H^2O$, avec un chromate alcalin. Dans la formule d'un sulfate double de la série magnésienne

$$SO^4R''.SO^4(R')^2 + 6H^2O$$

on ne peut introduire $CrO^4(R')^2$; cependant j'ai pu obtenir avec le sulfate de magnésium lui-même une combinaison chromatée double. Toutefois on ne retrouve pas le type ordinaire des formules dans cette série. Le nouveau composé est

$$2SO^4Mg''.CrO^4K^2 + 9H^2O.$$

C'est une substance magnifiquement cristallisée et qui a une tendance particulière à se former dans les mélanges.

28. Recherches sur les sulfites cuprosocupriques.

L'acide sulfureux a une certaine tendance à former des sels acides analogues aux polysélénites; le cuivre, d'autre part, donne deux degrés de combinaison. J'ai pensé que ces conditions, jointes à la faible stabilité des combinaisons de ces corps, étaient de nature à donner une série nombreuse de sels dans lesquels la complexité des transformations présenterait en Chimie minérale quelque chose d'analogue à ce qu'on observe en Chimie organique.

On connaît, depuis les travaux de Chevreul, un sel cristallisé rouge dont la formule est $SO^3Cu^2, SO^3Cu + 2H^2O$. Ce *sel de Chevreul* se forme d'après l'équation suivante, que j'ai vérifiée,

$$4[(C^2H^3O^2)^2Cu] + 3SO^2 + 6H^2O = SO^3Cu^2.SO^3Cu.2H^2O + 8C^2H^4O^2 + SO^4Cu.$$

Différentes expériences mentionnées dans cette étude ont eu pour but de donner au sel précité une formule de constitution analogue à celles de la Chimie organique. Elles ont montré que le sel de Chevreul n'est pas simplement un sel double, mais un sel acide pouvant perdre de l'acide

sulfureux et de l'eau; la formule qui représente le mieux ses réactions est la suivante

$$\left[(OH)^3S - O - Cu^2 - O - S\begin{matrix} / O \diagdown \\ - O \diagup \\ \diagdown OH \end{matrix}Cu\right]^x. \qquad (1)$$

Mais si l'on cherche à savoir le mécanisme de formation de ce corps relativement simple, on arrive à des expressions très complexes, comparables à celles qu'on est obligé d'employer pour exprimer la composition des minéraux naturels. Ces formules étant intéressantes par leur complication même, je me suis proposé de déterminer autant que possible leur degré de complexité, ce qui n'est que rarement possible pour des corps fixes et insolubles.

En effet, nous avons pu démontrer que le sel de Chevreul ne résulte jamais de l'action directe et primitive de l'acide sulfureux sur un sel de cuivre; il est toujours précédé de la formation d'un sel jaune floconneux dont il dérive en réalité. Ce sel a été découvert par Péan de Saint-Gilles, qui lui attribue la formule simple $SO^3Cu^2SO^3Cu, 5H^2O$, ce qui en ferait un hydrate du précédent. Mais cela ne se peut, car en dosant directement le « cuprosum » contenu, nous avons trouvé que le sel de Péan en renferme très peu. Sa formule brute, plusieurs fois déterminée, est

$$S^8O^{27}Cu^{10}(Cu^2) + 26H^2O.$$

Des considérations, qui ne peuvent se développer ici, amènent à écrire ce sel sous la forme plus développée

$$S^8O^{32}Cu''^2(Cu^2)''Cu''^2(H^8)H^2 + 21H^2O \qquad (2)$$

d'un *octosulfite acide cuprosocuprique.* Il est évident qu'un sel composé dans lequel le cuprosum a été dosé ne peut être un *hydrate* du sel de Chevreul porté au même degré moléculaire, soit

$$S^8O^{32}Cu^4(Cu^2)^4H^{16}. \qquad (3)$$

Aussi ce n'est que par une *digestion* avec de l'acide sulfureux qu'une partie du cupricum du sel de Péan est réduit pour passer à l'état de sel de Chevreul.

Le sel de Péan fonctionne comme un acide; il possède 8 atomes d'hydrogène substituables, comme le représente la formule (2). Traité en effet par du bisulfite de soude à froid, il s'échauffe et se convertit en un sel jaune

octosodique acide

(4) $$S^8O^{32}Cu''^2(Cu^2)''Cu^8Na^8H^2, 6SO^3H^2 + 11H^2O.$$

Le sel de Chevreul contient autant de cuprosum que de cupricum. Traité par le bisulfite de soude en vase clos, il ne peut donner le sel (4) presque complètement cuprique; mais si on l'expose à l'air dans des vases plats avec du bisulfite sodique, il se transforme complètement en ce sel (4), car la quantité relative de cuprosum diminue par oxydation.

Inversement ce sel (4), mis en digestion avec de l'acide sulfureux, perd du sodium, refait du cuprosum et régénère du sel de Chevreul

$$SO^3Cu^2SO^3Cu, 2H^2O,$$

qui, d'après ces réactions, a plus probablement la formule polymère

$$S^8O^{32}Cu^4(Cu^2)^4H^{16}.$$

Il convient de remarquer que : 1° dans le sel de Péan; 2° dans le sel de Chevreul, 3° dans le sel de la formule (4) il existe un groupe S^8O^{32} capable de saturer une valeur atomique égale à R'^{32}. C'est le degré de saturation d'un acide sulfureux normal $S(OH)^4$ dont huit molécules seraient reliées par des éléments diatomiques.

Ces formules montrent que les composés inorganiques sont au moins aussi compliqués que ceux de la Chimie organique. Mais on ne peut démasquer leur apparence simple que dans les cas fort exceptionnels où interviennent certains rapports entre les métaux. En cela se trouve l'intérêt de ces questions, dont la lecture est, il faut le reconnaître, fort aride.

Il existe un sulfite cuprosodique depuis longtemps connu. On le prépare en faisant chauffer du sel de Chevreul avec du bisulfite de sodium. La formule la plus simple de ce sel est $SO^3Cu^2SO^3Na^2.2H^2O$. En le traitant par de l'acide sulfureux froid, on obtient un sulfite cuivreux *rouge*, $(SO^3Cu^2, H^2O)^n$.

Considérant ce sel comme un octosulfite de la série déjà décrite, j'ai essayé de préparer un sel plus simple. Je n'ai trouvé aucun moyen de prouver que le sulfite de cuivre isomère que j'ai en effet découvert soit plus simple, mais il existe en fait un autre sulfite que le sulfite rouge. Une solution d'acétate de cuivre dans l'acide acétique à 8° bouillant, étant traitée par un rapide courant d'acide sulfureux donne des paillettes parfaitement blanches se déposant d'un liquide bleu et qui ont pour composition $SO^3Cu^2H^2O$, comme le composé rouge. Ce sel incolore me paraît

correspondre au chlorure cuivreux Cu^2Cl^2. Le sel rouge n'ayant pas l'absence de couleur des sels cuivreux connus, étant rouge comme le sel de Chevreul, serait un octosulfite.

Les réactions de ces sels isomères confirment exactement cette manière de voir.

En effet, ce sulfite blanc traité par le bisulfite de soude se convertit en un sel déjà obtenu par Commaille et dont la formule est

$$SO^3Cu^2SO^3Na^2 + 11H^2O.$$

Le sulfite rouge donne un sel de couleur chamois répondant à la formule d'un octosulfite $S^8O^{32}(Cu^2)^3Na^{16}H^{10} + 43H^2O$. On doit prendre pour le sulfite rouge de cuivre la formule d'un octosulfite cuivreux

$$S^8O^{32}(Cu^2)''^8H^{16}.$$

29. Sur le cyanosulfite de potassium.

Le cyanure de potassium et l'acide sulfureux sont deux agents de désoxydation énergique; mais, comme l'un d'eux seulement contient de l'oxygène, il y avait lieu de se demander si la réduction de l'acide sulfureux aurait lieu et jusqu'à quel point. Il résulte des expériences qu'il ne se produit aucune variation dans le degré de saturation de l'acide sulfureux. Le cyanure de potassium concentré, saturé d'acide sulfureux, laisse déposer un sel nouveau peu soluble, le cyanosulfite de potassium

$$SO^2CAzK, H^2O.$$

Ce n'est pas là un simple sel double, car il a diverses réactions indiquant un lien plus profond du cyanogène et du soufre. Par l'action de la chaleur il se transforme en sulfate et sulfocyanure. Le pentachlorure de phosphore en dérive, du chlorure de thionyle et de l'oxychlorure de phosphore.

Les acides étendus ne dégagent pas d'acides sulfureux ni cyanhydrique : il se fait un précipité blanc très peu soluble dans l'eau froide et qui est un cyanosulfite acide de potassium

$$SO^2CAzK, SO^2CAzH + 3H^2O.$$

30. Sur la place que le bore occupe dans la série des corps simples.

Pendant longtemps on a classé le bore à côté du carbone et du silicium, éléments nettement tétravalents, bien que le bore ne donne que des dérivés trivalents, tels que B^2O^3, BCl^3. Cette idée a été peu à peu abandonnée, et M. Mendeleef a proposé de mettre le bore en tête de la série qui renferme l'aluminium. Les analogies sur lesquelles se fonde cette classification m'ont paru assez faibles et, en comparant très soigneusement les propriétés du bore avec celles des autres éléments triatomiques, je suis arrivé à penser que cet élément devait faire partie de la série où se trouve le vanadium. On aurait ainsi

$$Bo, \quad Va, \quad Nb, \quad Ta, \quad \ldots.$$

Les propriétés physiques générales, l'infusibilité, la difficulté de réduction et la combustibilité de ces éléments les rendent très analogues. Ils forment aisément des azotures directement, ce qui est une propriété assez rare, et donnent des fluosels très stables. Enfin les formules de saturation sont tout à fait semblables, et l'on a

$$BCl^3 - VCl^3, \quad B^2O^3 - V^2O^3, \quad BAz - VAz.$$

Les belles recherches de M. Moissan, faisant connaître exactement le bore, me paraissent maintenant préciser encore ces analogies.

En vue d'apporter une confirmation à l'opinion que je viens d'exposer relativement à la classification du bore dans les séries de corps simples, j'ai essayé d'obtenir des composés boriques d'un degré de saturation plus élevé que ceux jusqu'alors connus. Cette tentative, suggérée par la théorie qui précède, a réussi et conduit à admettre l'existence d'un acide perborique dont la formule B^2O^4 correspond à celle Va^2O^4 d'un des oxydes du vanadium. Le bioxyde de baryum cristallisé BaO^2, $10H^2O$ de M. Berthelot foisonne dès qu'on l'introduit dans une solution aqueuse d'acide borique; il se convertit en une matière insoluble dont la formule est

$$B^2O^4BaO + 3H^2O.$$

Ce sel, séché à l'étuve à 100°, ne perd qu'*une* molécule d'eau, et ce n'est qu'au rouge sombre qu'il perd toute son eau en même temps que de

l'oxygène. D'après ces données, on doit écrire sa formule sous la forme

$$B^2O^7BaH^4 + H^2O,$$

ce qui conduit à un anhydride B^2O^4.

Pour réfuter d'avance l'objection d'après laquelle il pourrait s'agir ici d'une combinaison due uniquement au bioxyde de baryum, j'ai préparé un sel analogue en partant d'un mélange équimoléculairé de SO^4Mg, AzH^4Cl et AzH^3. Celui-ci n'est précipité ni par l'eau oxygénée, ni par l'acide borique, mais seulement par le mélange de ces deux réactifs constituant l'acide perborique B^2O^4.

31. Sur la préparation des azotites.

Les azotites, et notamment celui de potassium, peuvent se préparer très simplement par un échange des degrés d'oxydation entre les composés oxygénés du soufre et ceux de l'azote. C'est ainsi que nous avons pu obtenir l'azotite de potassium précité par la fusion d'un mélange équimoléculaire de sulfite potassique et de salpêtre

$$SO^3K^2 + AzO^3K = SO^4K^2 + AzO^2K.$$

Le rendement est tel qu'il permet une application industrielle de cette réaction.

32. L'acide ferrocyanhydrique et ses dérivés.

Les cyanures ont une propriété caractéristique : leur extrême toxicité. Cependant un grand nombre de leurs dérivés métalliques doubles, les ferrocyanures, cobalticyanures, etc., ne sont nullement vénéneux : ils se conduisent comme s'ils ne contenaient pas de cyanogène. Gay-Lussac admettait dans les ferrocyanures un radical complexe, le *ferrocyanogène*. Dans l'état de nos connaissances sur la polymérisation des dérivés cyanés et sur la stabilité des groupes cycliques de la Chimie organique, nous avons pensé, M. Bémont et moi, qu'une formule développée de l'acide ferrocyanhydrique serait utile pour systématiser l'étude des nombreux ferrocyanures connus et prévoir des composés nouveaux. Dans ce but, nous avons proposé pour cet acide et pour le ferrocyanure de potassium

les formules suivantes

```
            AzH                          AzK
            ||                           ||
            C                            C
          /   \                        /   \
 || Az=C       C=AzH         || Az=C       C=AzK
 Fe<   |       |      ,      Fe<   |       |      .
    Az=C       C=AzH            Az=C       C=AzK
          \   /                        \   /
            C                            C
            ||                           ||
            AzH                          AzK
```

Propriétés de l'acide ferrocyanhydrique. — L'acide chlorhydrique réagissant sur une solution concentrée de ferrocyanure de potassium ne produit aucun déplacement visible d'acide ferrocyanhydrique. Ce n'est que par une addition d'éther qu'il se dépose, devenant, à ce que l'on pensait, insoluble dans un milieu éthéré. Nous avons démontré expérimentalement que la précipitation est due à la formation d'une combinaison nouvelle et insoluble

$$Fe(CAz)^6H^4,\quad 2[(C^2H^5)^2O].$$

Ce précipité cristallisé se dissocie pendant sa dessiccation et laisse comme résidu l'acide ferrocyanhydrique véritable qu'on avait seul observé. Cette curieuse affinité de l'acide ferrocyanhydrique pour l'éther peut être mise à profit pour préparer ce dernier à l'état de pureté. Elle se manifeste d'une façon saisissante quand on laisse tomber dans de l'éther sec un cristal de l'acide ferrocyané, qui s'y délite aussitôt en augmentant de volume. Chauffé à 440° à l'abri de l'air, l'acide ferrocyanhydrique perd de l'acide cyanhydrique sans cependant donner, ainsi qu'on l'a dit, le cyanure ferreux $Fe(CAz)^2$. Il se forme un cyanure de fer $[Fe(CAz)^2]^2CAzH$, véritable acide complexe, auquel correspond le sel de Staédeler $[Fe(CAz)^2]^2CAzK$ et le sel ammonique $[Fe(CAz)^2]^2CAzAzH^4$, que nous avons obtenu en chauffant à 440° le ferrocyanure d'ammonium. Pas plus dans ce cas que dans la calcination de l'acide ferrocyanhydrique il ne se forme de cyanure ferreux $(CAz)^2Fe$, bien qu'il se dégage du cyanhydrate d'ammoniaque. Cette série de sels dérive des ferrocyanures correspondants ou hexacyanures par perte d'un seul groupe CAz. On peut constituer ainsi une série de pentacyanures dont les termes sont

$$Fe(CAz)^5FeH - Fe(CAz)^5FeK - Fe(CAz)^5Na^2(AzO) - Fe(CAz)^5FeAzH^4,$$

en y ajoutant les nitroferricyanures.

L'acide ferrocyanhydrique, soumis à l'ébullition avec de l'eau dans un ballon à fermeture barométrique pour éviter tout accès d'air, perd de l'acide cyanhydrique et se convertit en un acide insoluble blanc de formule

$$Fe(CAz)^5FeH^2 + 2H^2O.$$

C'est de ce nouvel acide que dérive le sel de Williamson

$$Fe(CAz)^6FeK^2.$$

La constitution et la formule même du nitroferricyanure de sodium ont prêté à de nombreuses discussions ; cependant on s'accorde pour admettre la formule de Gerhard

$$Fe(CAz)^5Na^2AzO + 2H^2O,$$

qui est celle d'un des pentacyanures mentionnés ci-dessus.

Ce nitroferricyanure, chauffé à 440° dans le vide, perd du cyanogène, de l'eau et du bioxyde d'azote, il laisse une matière bien définie, insoluble, dont la formule est $Fe(CAz)^4Na^2$. C'est un tétracyanure.

Ainsi dans la Chimie des ferro-dérivés cyanés, il n'y a pas uniquement des hexacyanures, on trouve une série continue de corps

$$Fe(CAz)^6R'^4 - Fe(CAz)^5R'^3 - Fe(CAz)^4R'^2.$$

Plusieurs degrés de polymérisation sont donc également possibles pour les cyanures doubles de fer.

On a pensé jusqu'à présent que le ferrocyanure de potassium soumis à la fusion se transformait en un *carbure de fer*, qui d'ailleurs n'a pas été bien défini, et en cyanure de potassium. C'est par cette fusion que l'on prépare en grand le cyanure de potassium. Nous avons pu démontrer que les choses se passent, en fait, différemment.

Le ferrocyanure potassique, chauffé à l'abri de l'air jusqu'à fusion pâteuse, ne dégage aucun gaz : il se forme du sel de Williamson et du cyanure de potassium

$$2Fe(CAz)^6K^4 = Fe(CAz)^6FeK^2 + 6CAzK.$$

Mais, en chauffant beaucoup plus fort, le sel de Williamson se décompose en *fer pur*, cyanogène et cyanure potassique et l'équation de destruction *complète* du ferrocyanure de potassium à l'abri de l'air est finalement la suivante

$$Fe(CAz)^6K^4 = 4CAzK + C^2Az^2 + Fe.$$

Les sels ammoniacaux, surtout le chlorure d'ammonium, donnent avec

les ferrocyanures des sels doubles. La première combinaison connue dans cette série est le sel de Bunsen

$$Fe(CAz)^6(AzH^4)^4 2AzH^4Cl.$$

Les sels de ce type facilement dissociables par suite de la présence de groupes volatils ont des compositions très variables avec les conditions de leur formation. Le milieu, la température et le temps sont les facteurs d'équilibre qui influent sur leurs formules.

C'est ainsi qu'en opérant en solutions très concentrées et froides, il se forme un sel différent de celui de Bunsen, savoir

$$Fe(CAz)^6(AzH^4)^3K\,2AzH^4Cl.$$

Par contre, une solution saturée de ferrocyanure potassique tombant dans un excès de chlorure ammonique bouillant se décompose d'après l'équation

$$2Fe(CAz)^6K^4 + 6AzH^4Cl = Fe(CAz)^6FeK^2 + 6KCl + 6CAz.AzH^4.$$

Parties égales de sel ammoniac et de ferrocyanure dissous à chaud déposent par refroidissement des rhomboèdres dont la composition est

$$Fe(C\bar{A}z)^6KH^2AzH^4.2AzH^4 2AzH^4Cl.$$

Le sel de Bunsen $Fe(CAz)^6(AzH^4)^4.2AzH^4Cl$ subit de la part de la chaleur une décomposition curieuse. Chauffé à l'abri de l'air, il se comporte comme le ferait une combinaison de chlorure de fer et de cyanure d'ammonium

$$Fe(CAz)^6(AzH^4)^4.2AzH^4Cl = FeCl^2 + 6CAz.AzH^4.$$

33. Les ferrocyanures verts ou glaucoferrocyanures.

A diverses reprises, on a signalé la présence de petites quantités de matières pulvérulentes vertes se formant dans des préparations ferrocyanhydriques sans pouvoir bien fixer les conditions et sans qu'il ait été fait des analyses complètes.

Il nous a été possible de reconnaître dans les sels chlorammoniques précédemment signalés les matières les plus propres à obtenir les cyanures verts.

Les sels du type $Fe(CAz)^6R^4 2AzH^4Cl$, chauffés pendant plusieurs jours en solution à 100° au contact de l'air, perdent de l'acide cyanhydrique et

du cyanhydrate d'ammoniaque. Le sel qui résulte de l'action du chlorure ammonique sur le ferrocyanure de potassium donne dans ces conditions un précipité vert microcristallin dont la composition constante a été fixée par de nombreuses analyses et se résume dans la formule brute

$$C^{20}Az^{25}H^{24}Fe^{6}K^{2}O.$$

Malgré les analyses, cette formule ne saurait être affirmée sans des dédoublements, mais ceux-ci montrent que le sel vert dérive du sel de Williamson $Fe(CAz)^{6}FeK^{2}$. En effet, par l'action de la potasse étendue, *la moitié* du fer total se précipite, tandis que l'autre moitié passe à l'état de ferrocyanure potassique exactement comme le ferait le sel précité. Les mesures montrent qu'il y a dans ce sel trois groupes $[Fe(CAz)^{6}Fe]$, soit $C^{18}Az^{18}Fe^{6}$. Dans cette même action de la potasse $\frac{1}{5}$ de l'azote seulement est éliminé à l'état de AzH^{3}; donc, sur Az^{25} de la formule brute, il y a cinq groupes ammoniques et vingt de cyanogène. Enfin, une molécule d'eau se dose directement par dessiccation sur $P^{2}O^{5}$. La formule du glaucoferrocyanure peut donc s'écrire

$$3[Fe(CAz)^{6}Fe]K^{2}(AzH^{4})^{5}(CAzH)^{2}H^{2}O.$$

De même que les ferrocyanures fixent par addition du chlorhydrate d'ammonium, le groupe du sel de Williamson fixe de l'acide cyanhydrique et du cyanhydrate d'ammoniaque formé en même temps que lui.

Ce sel vert, chauffé à 440° dans le vide, perd $H^{2}O$, $CAzH$, H et laisse un sel incolore de composition constante $Fe[(CAz)^{6}Fe''^{2}]^{2}2CAzK$.

Ces sels verts ne sont, on le voit, en aucune façon des sesquicyanures de fer.

31. Sur le dosage volumétrique du cuivre.

On ne sait doser le cuivre avec exactitude par aucune méthode rapide, car la voie électrolytique, qui est parfaite, demande un temps assez long. Divers procédés de dosage volumétrique ont été proposés, mais pour aucun d'eux il n'existe de réaction nette appartenant au cuivre et annonçant avec certitude la fin de l'opération. D'ailleurs, le nombre des méthodes volumétriques par différence qui ont été publiées jusqu'à ce jour montre bien qu'aucun résultat définitif n'a été atteint.

Récemment [1] on a signalé une réaction colorée du cuivre qui se produi-

[1] Denigès, *Comptes rendus;* 1889.

rait en présence d'acide sulfurique et de bromure de potassium. Antérieurement à cette publication, nous utilisions, M. Lebeau et moi, la réaction colorée en question pour doser le cuivre; mais nous avons constaté qu'elle était due au bromure cuivrique additionné d'acide bromhydrique concentré, sans intervention d'acide sulfurique. Il se fait là, très vraisemblablement, un bromhydrate de bromure cuivrique violet.

La coloration se développe dans des milieux ne contenant que $CuBr^2$, HBr et H^2O comme éléments indispensables. Un petit excès d'eau ramène aussitôt la couleur violette au vert, teinte ordinaire des sels de cuivre.

Quoi qu'il en soit d'ailleurs, nous avons utilisé la coloration bromocuprique comme indice pour le titrage volumétrique du cuivre. La nouvelle méthode de dosage que nous proposons est d'une grande sensibilité.

Un sel de cuivre quelconque amené à l'état de solution concentrée et traité par l'acide bromhydrique, également concentré en excès, prend une teinte violette comparable à celle du permanganate et allant jusqu'à l'opacité complète.

Une telle solution additionnée d'une liqueur titrée de protochlorure d'étain dissous dans l'acide chlorhydrique concentré pâlit à peine et à la fin se décolore brusquement par l'action d'une seule goutte de liquenr stanneuse.

La réaction colorée est d'une sensibilité comparable à celle que donne le dosage du fer par le procédé permanganique, et dès lors le titrage du cuivre se fait rigoureusement. On peut représenter la réaction qui a lieu par une formule telle que

$$\underbrace{2\,CuBr^2 + n\,HBr}_{\text{Coloré.}} + SnBr^2 = SnBr^4 + \underbrace{Cu^2Br^2 + n\,HBr}_{\text{Incolore.}}$$

CHIMIE BIOLOGIQUE.

35. La chlorophyllane et l'analyse des matières chlorophylliennes.

Les recherches faites jusqu'à présent sur les plantes vertes ont eu constamment pour objet d'en extraire une substance déterminée, le plus souvent un alcaloïde, et cela au prix de la perte des autres matières. Tout étant subordonné à ce but, aucun procédé de séparation méthodique n'a été institué qui permette d'isoler les principes immédiats en nombre infini qui peuvent se former dans les végétaux.

Je me suis proposé de séparer ces principes immédiats, quels qu'ils soient, qui accompagnent les pigments verts, exactement comme on isole les éléments minéraux, au moyen d'une marche analytique simple.

Dans cette analyse spéciale, on est conduit à traiter les corps complexes de la Chimie biologique aisément altérables par les réactifs ordinaires et supportant seulement l'action des dissolvants neutres et de quelques réactifs étendus.

Les plantes vertes séchées à l'ombre et grossièrement pulvérisées doivent d'abord être complètement épuisées par le sulfure de carbone. On obtient ainsi, après distillation de CS^2, un extrait sulfocarbonique solide.

L'alcool et l'éther ont la propriété de dissoudre une multitude de corps appartenant à toutes les fonctions chimiques, ils ne provoquent ainsi aucune distinction, aucun classement de ces fonctions : leur emploi à peu près exclusif jusqu'à ce jour n'a pas permis d'effectuer des séparations.

Avant de faire une teinture alcoolique de plantes, il est indispensable de les épuiser, ainsi qu'il vient d'être dit, par le sulfure de carbone, capable de dissoudre seulement une catégorie limitée de substances (carbures, huiles, acides gras) qu'on retrouverait dans l'extrait alcoolique en négligeant cette lixiviation préalable. En effet, les extraits alcooliques préparés directement sont tellement complexes que leur analyse peut être regardée comme impossible.

Les alcoolats préparés à chaud sur les matériaux lessivés au sulfure de carbone laissent par distillation une masse emplastique épaisse.

En ces matières, on ne peut avoir la prétention de formuler une méthode de dosage rigoureux, mais nous pouvons indiquer une marche de séparation par groupes d'une grande simplicité. L'expérience montre que ces groupes sont toujours les mêmes, excluant la possibilité d'une série de corps accessoires, de fonctions déterminées, et pouvant conduire à des substances chimiques nettement caractérisées. Il sera possible par ce moyen de définir et de comparer les moyens que la vie met en œuvre dans les diverses espèces, à tous les stades de leur évolution.

Extraits sulfocarboniques : *Groupe I.* — Cet extrait solide, malaxé avec de l'alcool froid jusqu'à ce que le dissolvant sorte sensiblement incolore, laisse une masse verdâtre qui, par des cristallisations à la benzine, puis à l'éther acétique en présence de noir animal, donne toujours des matières parfaitement blanches souvent cristallisées. Ces matières du groupe I appartiennent aux séries chimiques suivantes : carbures solides, alcools, glycols et glycérines élevées.

Toutes ces matières *cristallisent colorées en vert* intense malgré un grand nombre de dissolutions si on ne les fait bouillir avec du noir animal assez longtemps. Sans cette précaution, on a des carbures, alcools, etc., *teints* en vert qui, à l'état de cristalloïdes mal définis et d'aspect variable, ont été décrits sous les noms d'*hypochlorine* ou de *chlorophyllane*.

Dans des recherches portant actuellement sur vingt espèces botaniques les plus diverses, j'ai vu souvent des substances vertes cristallines possédant toutes les propriétés assignées à la chlorophyllane, se dissolvant en vert notamment dans l'acide acétique et recristallisant avec les mêmes apparences. Mais toujours j'ai pu décolorer ces substances par quelques passages au noir animal. Elles ne conservaient alors que leur solubilité et leur aspect cristallin primitif.

Groupe II. — Les eaux mères alcooliques ci-dessus sont distillées, le résidu est repris par de la potasse à 2 pour 100 exempte de soude, et un excès d'éther; on voit passer dans ce dernier des *alcaloïdes*, des *alcools*, des *glycols* et des *chlorophylles*.

Groupe III. — Les solutions alcalines précédentes acidulées en présence d'éther cèdent à celui-ci des acides gras saturés ou incomplets, entre autres le palmitique et l'oléique.

Extraits alcooliques : *Groupe IV.* — L'extrait est malaxé avec de l'alcool froid jusqu'à épuisement, on sépare les teintures.

On continue à épuiser le résidu par l'éther. C'est le groupe IV que l'éther laisse comme résidu final; il contient des matières *extractives* dépourvues de chlorophylle, des *glucoses*, des *tannins*, des *sels*.

Groupe V. — L'extrait éthéré de l'action qui précède donne à l'évaporation des matières chlorophylliennes susceptibles de purification.

Groupe VI. — Les teintures alcooliques issues du groupe IV distillées laissent un résidu qui, repris par l'éther froid, lui cèdent une grande quantité de chlorophylles. Ce groupe est spécialement celui des chlorophylles qui se trouvent ainsi séparées méthodiquement d'une quantité de substances douées de propriétés analogues.

Groupe VII. — Le résidu laissé par l'éther dans le travail précédent contient des matières incolores azotées très voisines des chlorophylles.

36. Étude chimique des corps chlorophylliens.

On admet que, dans les végétaux supérieurs, la synthèse organique se fait exclusivement dans les corps chlorophylliens. Ceux-ci, partant de l'acide carbonique de l'eau et de l'ammoniaque, édifient les composés nécessaires aux transformations de la vie. Mais il n'a pas été possible de préciser davantage, d'établir la nature chimique des substances disséminées dans le protoplasma ou localisées dans les grains à chlorophylle; on sait seulement que ces derniers sont de consistance molle, forment rapidement de l'amidon et contiennent une matière huileuse.

Par un ensemble de recherches en cours depuis plusieurs années, nous nous sommes efforcé de déterminer la formule et même la fonction chimique des corps qui, intimement associés à la chlorophylle, paraissent être les premiers produits dont elle provoque la formation.

La méthode d'analyse immédiate instituée au début de ce travail a déjà permis de résoudre un certain nombre de questions de cet ordre. Nos premières études ont porté particulièrement sur le péricarpe du raisin. Quand on examine au microscope des coupes minces de feuilles vertes ou de ce péricarpe de raisin, en faisant passer entre les lamelles du sulfure de carbone, le protoplasma gorgé de solutions aqueuses ne subit aucune action visible, mais les corpuscules verts se détergent, laissant voir par des stries de densité différente teintées en vert que le sulfure de carbone les dissout en grande partie.

Les extraits sulfocarboniques de végétaux doivent, d'après cette expé-

rience, être considérés comme chargés de la chlorophylle et d'une partie des principes qui l'accompagnent.

Par raison de solubilité, ces extraits ne pourront contenir aucune trace de sucres, gommes, principes extractifs, sels et acides dissous dans le suc cellulaire et dans l'eau.

D'après des analyses que j'ai faites postérieurement à la publication de cette Note, on peut admettre qu'il n'y a pas plus de 3 à 4 pour 100 de matière verte dans les feuilles sèches, c'est-à-dire en moyenne de $\frac{3}{1000}$ à $\frac{4}{1000}$ du poids de la plante supposée verte. Ainsi, pour avoir environ 300gr de matières vertes, quantité minima nécessaire pour effectuer des séparations et des purifications difficiles, il est indispensable de partir d'au moins 100kg de plante verte. L'épuisement de ces matières, après dessiccation, se fait avec un digesteur spécial en métal pouvant effectuer en un jour le lessivage de 10kg de plante sèche par 30kg de sulfure de carbone. En répétant cinq fois ce traitement, soit en épuisant par 150kg de sulfure de carbone, toute la chlorophylle susceptible de se dissoudre dans le sulfure de carbone a disparu. Il reste encore dans les plantes ainsi traitées de fortes quantités de chlorophylle que l'alcool pourra seul dissoudre, soit parce que leur nature chimique diffère, soit parce que des combinaisons spéciales les retiennent.

Les extraits sulfocarboniques verts du péricarpe de raisin, traités par de l'éther et une solution caustique, cèdent à l'éther une matière cristallisée fusible à 303°. La composition de ce nouveau corps, que je désignerai sous le nom d'*œnocarpol*, est

$$C^{26}H^{39}(OH)^3 + H^2O.$$

Il donne par l'anhydride acétique un dérivé triacétylé fusible à 215°. L'œnocarpol est ainsi une glycérine élevée et même, si l'on tient compte de l'eau, on peut le considérer comme un alcool polyatomique supérieur. En effet, l'œnocarpol fixe la potasse pour donner un dérivé cristallisé

$$C^{26}H^{37}(OH)^3KOH, H^2O \quad \text{ou} \quad C^{26}H^{44}(OH)^4OK,$$

se rapprochant du type des sucres.

L'œnocarpol chauffé perd de l'eau et laisse distiller un carbure d'aspect balsamique comme les polyterpènes, doué d'une odeur tenace. Ce carbone $C^{20}H^{30}$ est d'une stabilité peu commune : il bout à 405°.

Dans le péricarpe du raisin blanc, il existe, comme il vient d'être dit, des corps chlorophylliens, de l'œnocarpol et aussi une forte quantité d'acide palmitique. Mais dans un fruit mûr les organes à chlorophylle sont arrivés

à l'extrême limite de leur évolution, et il convient d'examiner les principes qui accompagnent la matière verte dans le limbe des feuilles. Trois plantes ont été étudiées dans ce but : une Ampélidée, la vigne ; une Cucurbitacée, la *Bryonia dioïca*, et une Légumineuse, la luzerne (*Medicago sativa*).

Vigne. — Par un traitement approprié, décrit ci-dessus à propos de l'analyse immédiate, on isole de la vigne une matière cristallisée, circuse, fusible à 74° et distillable à 300°, le *vitol* $C^{17}H^{34}O$, et une seconde matière, le *vitoglycol* $C^{23}H^{42}(OH)^2$. Le vitoglycol ne contient pas le même radical hydrocarboné que l'œnocarpol ; il se décompose à la distillation sans donner de matière balsamique odorante.

Ces feuilles de vigne contiennent, comme le péricarpe du raisin, de l'acide palmitique qu'on retrouve encore dans les autres feuilles que j'ai examinées. On peut se demander la raison de la diffusion de l'acide palmitique dans les feuilles bien avant qu'une accumulation de corps gras de réserve se fasse dans les fruits pour nourrir la plante future. Il joue sans doute dans les plantes quelque rôle utile de physiologie, et quand on pense que le palmitate acide de sodium est un des rares sels de soude insolubles, on se demande si l'acide palmitique n'est pas formé dans les végétaux terrestres pour faciliter l'entrée des sels de potassium et limiter celle des sels de sodium abondants dans le sol.

Luzerne. — Des extraits sulfocarboniques de luzerne on extrait aisément une substance cristalline $C^{20}H^{41}(OH)$ que je nommerai *médicagol* pour rappeler la plante d'où il est tiré. Ce corps, de consistance cireuse, est extrêmement stable ; il bout sans altération à 395° et peut passer à travers le tube digestif du cheval sans être altéré ; on le retrouve dans le fumier d'un animal nourri exclusivement de luzerne.

Bryone. — L'extrait sulfocarbonique de bryone traité par l'alcool donne presque exclusivement un produit insoluble dans ce liquide. C'est une belle matière blanche, cristallisée en larges lames ayant l'aspect de l'acide borique. Ce corps fond à 69° et bout sans altération à 400°. Il est curieux de voir dans les végétaux des corps organiques d'une stabilité à ce point exceptionnelle qu'ils bouillent presque au rouge sans altération. Ce sont eux sans doute qui, élaborés dans les corps chlorophylliens, protègent ensuite la surface des feuilles contre l'action prolongée de l'eau extérieure et des liquides dissolvants sécrétés par les microrganismes. La matière dérivée de la bryone est un hydrocarbure très élevé que je nommerai *bryonane*. Sa formule est $C^{20}H^{42}$; c'est une véritable paraffine.

Ce sont ces substances pouvant différer très notablement des cholesté-

rines par leur fnnction, tantôt alcool ou glycol, tantôt hydrocarbure, qui, seules, ou en mélange, constituent les matières mal définies auxquelles on a dnnné jusqu'à ce jour le nom unique et vague de *cire des feuilles*.

37. Recherches sur la putréfaction.

Lorsque les tissus organisés sont abandonnés à eux-mêmes, ils subissent une transformation profonde due au travail des microrganismes, comparable en tout point à la transformation et qu'on désigne sous le nom de *putréfaction*. Ces phénomènes ont un grand intérêt pratique au point de vue de la conservation des matières alibiles, mais elles en ont un plus grand encore en ce qu'elles apportent un élément de savoir sur la constitution de ces matières albuminoïdes qui sont les facteurs matériels de la vie des êtres.

Notre éminent chimiste, M. A. Gautier, découvrit, en 1872, que la putréfaction spontanée de tissus albuminoïdes sains pouvait engendrer des alcaloïdes vénéneux. Selmi, de Bologne, en 1876, se plaçant au point de vue médico-légal, arriva au même résultat en démontrant qu'on pouvait extraire des poisons redoutables de sujets dont la mort avait été causée uniquement par une action traumatique. En 1881 nous nous sommes proposé, M. Gautier et moi, de chercher, en traitant des quantités considérables de matières, à isoler complètement les poisons formés, les *ptomaïnes* comme on les appelle, de fixer leur composition et leurs propriétés physiques et chimiques, ce qui n'avait pas encore été fait. Nous avons pu ainsi obtenir la première ptomaïne définie $C^8H^{13}Az$, base liquide bouillant à 210° et douée d'une odeur pénétrante d'aubépine. Ces alcaloïdes putréfactifs sont, en effet, souvent des parfums extrêmement tenaces, rappelant l'odeur de certaines fleurs.

La chair musculaire de bœuf, à l'état frais, possède une réaction acide; abandonnée à elle-même elle subit, tout d'abord, sous l'action des microbes du milieu, une fermentation lactique et butyrique, donnant lieu à un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène à peu près purs. Après trois ou quatre jours, la fermentation change de nature, elle devient alcaline, d'autres bacilles se substituent aux premiers, il ne se dégage plus d'hydrogène et l'azote apparaît dans les gaz en quantités considérables, comme le signe de la putréfaction définitive qui dissèque complètement la molécule d'albumine.

Au point de vue où nous nous sommes placés, celui d'arriver à connaître

objectivement les ptomaïnes, il n'y avait pas d'intérêt à faire de la putréfaction vulgaire une fermentation putréfactive en *culture pure* : il nous aurait fallu opérer sur des matières cuites, ce qui changeait les conditions de nos recherches. Mais, dans ces grandes masses en traitement qui passent de l'état acide à l'état alcalin, tout comme dans la fermentation de la bière, il se fait une concurrence vitale qui a, en réalité, pour effet d'établir et de maintenir une culture qu'on peut considérer comme pratiquement pure.

La chair de poisson, alcaline à l'état frais, ne donne pas lieu à une fermentation acide, caractérisée par de l'hydrogène : il se dégage de l'acide carbonique pur et de petites quantités d'hydrogène sulfuré et phosphoré. C'est la fermentation de cette chair que nous avons plus spécialement étudiée sur 60^{kg} de scombre (*Scomber scombrus*).

La fermentation putride est, avant tout, un processus d'hydratation. La molécule albuminoïde se transforme suivant les règles indiquées par M. Schützenberger dans ses belles recherches sur l'hydratation des albuminoïdes par la baryte. Après deux mois d'action, la chair de scombre est complètement liquéfiée, elle est transformée en huile qu'on décante et en liquide qu'on distille à la vapeur d'eau après l'avoir légèrement acidulé. La vapeur entraîne des quantités énormes d'acide gras, surtout butyrique, qui saturaient de l'ammoniaque et des méthylamines. Il passe en même temps des quantités considérables de phénol correspondant à 3^{gr} par litre de la matière primitive, puis du scatol, de l'indol, etc. C'est le mélange de ces corps qui donne aux produits putrides leur odeur repoussante soulignée par celle plus tenace des ptomaïnes. Les matières non volatiles retiennent de l'acide succinique très abondant, des sels de ptomaïnes et des principes extractifs ayant une composition analogue à celle du bouillon Liebig. De ces matières rendues alcalines et épuisées par le chloroforme, on extrait la ptomaïne $C^8H^{13}Az$. C'est, comme il vient d'être dit, la première substance de ce groupe qui ait été analysée, dont on ait fait les sels et dont le point d'ébullition ait été fixé; il est situé à 210°.

38. La réduction des sulfates par les êtres vivants.

A mesure que nos connaissances sur les microrganismes se développent, nous sommes amenés à constater l'importance du rôle qu'ils jouent non seulement dans les transformations de la Chimie organique, mais encore dans celles de la Chimie minérale. Le sulfate de calcium est cer-

tainement un des sels les plus stables que l'on connaisse, il n'est réduit qu'au rouge par le charbon et la plupart de nos réactifs sont sans action sur le groupe sulfurique qu'il contient. Dans ces conditions, le plâtre n'étant pas alibile et l'acide sulfurique étant un des cinq ou six acides les plus stables de la Chimie, diverses algues, telles que les *Oscillaria*, les *Beggiatoa* et les *Ulothrix* peuvent le réduire complètement, ainsi que M. L. Olivier et moi l'avons montré par des analyses. Ces algues peuvent fixer dans leurs cellules, à l'état libre, le soufre que le plâtre contient. Il est aisé de constater au microscope qu'ayant été cultivées dans l'eau séléniteuse, elles renferment entre leurs cloisons des grains jaunes solubles dans le sulfure de carbone, d'où ils recristallisent en octaèdres caractéristiques.

Ces faits nous ont permis d'expliquer quelques phénomènes naturels fort mal connus.

Dans certaines régions nullement volcaniques ou carbonifères existent des eaux contenant de l'acide sulfhydrique et du soufre. Les sources de ces eaux sont encombrées d'une matière visqueuse qu'on a nommée *glairine* et qu'on a considérée longtemps comme une matière organique primitivement soluble, susceptible d'être analysée à titre de corps chimiquement défini.

Cette matière n'est en réalité qu'un feutrage d'algues ; c'est elle qui, par voie biologique, produit la sulfuration de l'eau. C'est encore en vertu de ces actions que les eaux des puits parisiens sont le plus souvent sulfhydriques et qu'il se fait du soufre libre ou de la pyrite dans les débris anciens du sous-sol sulfaté de Paris, comme l'a constaté M. Daubrée.

39. La mesure du pouvoir réducteur des urines.

L'urine rendue par l'homme contient une grande quantité de produits de désassimilation. Le sang élimine par le rein ses déchets azotés fixes, comme il chasse par le poumon le résidu gazeux de la combustion hydrocarbonée : l'acide carbonique.

Dans l'état de santé, un organisme brûle à peu près complètement ses ingesta, l'urine contient surtout de l'urée. Dans les états pathologiques dus à des troubles de l'innervation, à des invasions microbiennes ou, comme dans la tuberculose pulmonaire, à la diminution de la capacité respiratoire, les combustions sont moins complètes, et les urines se sur-

chargent de substances extractives azotées qui n'ont pu aboutir à leur terme final : l'urée. Si l'on pouvait mesurer le coefficient réducteur d'une urine on aurait par cela même la mesure de l'état d'asphyxie plus ou moins prononcée des tissus d'un sujet, soit qu'il résulte d'une insuffisance d'oxygène fixé, d'une désassimilation excessive ou d'un excès de nourriture ingérée. Il y a dans l'analyse du coefficient réducteur des urines, comme nous l'avons indiqué dès 1883 avec M. Ch. Richet, un élément de dignostic des plus importants, qui serait capable de caractériser à lui seul certaines affections et qu'il est regrettable de ne pas voir introduit dans les usages de la clinique.

Le procédé qui permet de fixer le pouvoir réducteur des urines est fondé sur l'action successive des solutions titrées de brome et de chlorure stanneux en solution acide sur l'urine. Il n'y a pas lieu d'insister sur la technique de cette méthode d'analyse.

Autres publications.

Nous n'avons mentionné dans le résumé précédent que les recherches personnelles qui seules constituent un travail scientifique positif.

Qu'il nous soit cependant permis de rappeler qu'à titre de collaborateur nous avons fourni divers articles de Chimie organique et minérale au *Dictionnaire de Würtz* et au *Bulletin de la Société chimique de Paris;*

Des *Revues* annuelles à la *Revue scientifique* et dans ces derniers temps à la *Revue générale des Sciences;*

Des articles sur l'acide sulfurique, la pression osmotique, les solutions saturées, la synthèse du diamant, les formules des phénols et des camphres à la *Revue générale des Sciences;*

Un volume (sous presse) sur *Les théories actuelles de la Chimie*, à l'Encyclopédie Léauté.



INDEX CHRONOLOGIQUE DES PUBLICATIONS

DE M. A. ÉTARD.

1875.

Sur la coloration des sels de chrome. (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1306.)

1876.

Sur la formation des acides anhydres de la série grasse et de la série aromatique par l'action de l'acide phosphorique sur leurs hydrates (en collaboration avec M. H. Gal). (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 457.)

1877.

Action de l'acide chlorochromique sur les matières organiques. (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 127.)

Sur la préparation des azotites alcalins. (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 234.)

Formation des quinones au moyen de l'acide chlorochromique. (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 391.)

Sur la nitrotoluquinone et l'acide chloranilique. (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 614.)

Sur les acétones monochlorées. (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 951.)

Sur les sels de sesquioxyde de chrome. (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1089.)

Formation des quinones. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 275.)

Recherches sur les chromates. (*Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 442.)

Action de CrO^2Cl^2 sur les matières organiques. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 249.)

Préparation des azotites alcalins. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 434.)

1878.

Sur les préparations de l'amylène. (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 488.)

Sur les combinaisons réciproques des sesquisulfates métalliques. (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1399.)

Recherches sur la strychnine (en collaboration avec M. H. Gal). *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 362.)

Recherches sur les sulfates. (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 602.)

Sur l'oxydation de quelques dérivés aromatiques. (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 989.)

1879.

Sur le cyanosulfite de potassium. (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 649.)

Sur un nouveau dérivé de la nicotine (en collaboration avec M. Cahours) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 999.)

Recherches sur la strychnine. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 98.)

Recherches sur les sulfates. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 200.)

1880.

Recherches sur le rôle oxydant de l'acide chlorochromique. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 218-283.)

Sur de nouveaux dérivés de la nicotine (en collaboration avec M. Cahours). *Comptes rendus*, t. XC, p. 275.)

Sur la synthèse des aldéhydes aromatiques; essence de cumin. (*Comptes rendus*, t. XC, p. 534.)

Sur un dérivé bromé de la nicotine (en collaboration avec M. Cahours). *Comptes rendus*, t. XC, p. 1315.)

Recherches sur la nicotine (en collaboration avec M. Cahours). (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 449.)

Sur la place que le bore occupe dans la série des corps simples. (*Comptes rendus*, t. XCI, 629.)

Sur l'existence de combinaisons perboriques. (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 931.)

Sur les acides sélénhydrique et bromhydrique (en collaboration avec M. H. Moissan). (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 69.)

1881.

Sur un homologue synthétique de la pelletiérine. (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 460.)

Des produits de l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur la glycérine. (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 795.)

Sur un nouveau dérivé de la nicotine obtenu par l'action du sélénium sur cette substance (en collaboration avec M. Cahours). (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 1079.)

Sur le sulfite cuprosocuprique. (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 725.)

1882.

Sur le mécanisme de la fermentation putride des matières protéiques (en collaboration avec M. A. Gautier). (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1357.)

Recherches sur les sulfites cuprosocupriques. (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1422.)

Sur la transformation des sulfites cuprosocupriques. (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1475.)

Communication préliminaire sur les bases d'origine putréfactive (en collaboration avec M. Gautier). (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVII, p. 305.)

Sur le mécanisme de la fermentation putride et sur les alcaloïdes qui en résultent (en collaboration avec M. A. Gautier). (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1598.)

Sur l'isomérie des sulfites cuivreux. (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 36.)

Sur les dérivés des sulfites cuivreux. (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 137.)

Sur la benzylène orthotoluidine et la méthylphénanthridine. (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 730.)

De la réduction des sulfates par les êtres vivants (en collaboration avec M. L. Olivier). (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 846.)

1883.

Dosage des matières extractives et du pouvoir réducteur des urines (en collaboration avec M. Ch. Richet). (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 865.)

Sur les produits dérivés de la fermentation bactérienne des albuminoïdes (en collaboration avec M. A. Gautier). (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 263.)

Sur les produits acides dérivés de la fermentation bactérienne des albuminoïdes (en collaboration avec M. A. Gautier). (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 325.)

Sur la transformation des hydrocarbures en aldéhydes correspondantes au moyen de l'acide chlorochromique. (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 909.)

L'hydronicotine et l'oxytrinicotine. (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 1218.)

1884.

Observation relative à une Note de M. Calmels sur le venin des batraciens (en collaboration avec M. A. Gautier). (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 631.)

Sur les courbes de solubilité des sels. (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 993.)

Sur la solubilité des sels. (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1276.)

Sur la solubilité de quelques sels halogènes. (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1432.)

Sur l'acide ferrocyanhydrique et ses dérivés (en collaboration avec M. G. Bémont). (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 973.)

Sur l'acide ferrocyanhydrique et les nitroprussiates (en collaboration avec M. G. Bémont). (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 1024.)

1885.

Sur les ferrocyanures alcalins et leurs combinaisons avec le chlorhydrate d'ammoniaque (en collaboration avec M. G. Bémont). (*Comptes rendus*, t. C, p. 108.)

Sur les ferrocyanures verts ou glaucoferrocyanures (en collaboration avec M. G. Bémont). (*Comptes rendus*, t. C, p. 275.)

1887.

De la solubilité du sulfate de cuivre. (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 1614.)

1888.

Sur la solubilité décroissante des sulfates. (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 206.)

Sur la solubilité décroissante des sulfates. (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 740.)

Préparation de l'acide iodhydrique. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 742.

1889.

Relation entre les solubilités et les points de fusion. (*Comptes rendus*, t. CVIII, p. 176.)

De la solubilité simultanée des chlorures de potassium et de sodium. (*Comptes rendus*, t. CIX, p. 740.)

Solubilité des mélanges alcalins. (*Bulletin de la Société chimique*, t. LII, p. 729.)

1890.

Sur la substitution des sels dans les solutions mixtes. (*Comptes rendus*, t. CX, p. 119.)

Sur le dosage volumétrique du cuivre (en collaboration avec M. Lebeau). (*Comptes rendus*, t. CX, p. 408.)

1891.

Sur un carbure de la série terpénique contenu dans les huiles du gaz comprimé (en collaboration avec M. P. Lambert.) (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 945.)

De la coloration des solutions de cobalt et de l'état des sels dans les solutions. (*Comptes rendus*, t. CXIII, p. 699.)

État des sels dans les solutions; sulfate de sodium et chlorure de strontium. (*Comptes rendus*, t. CXIII, p. 854.)

1892.

Sur les composés organiques comme dissolvants des sels. (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 112.)

Étude chimique des corps chlorophylliens du péricarpe de raisin. (*Comptes rendus* t. CXIV, p. 23.)

Des principes qui accompagnent la chlorophylle dans les feuilles. (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 364.)

Sur les aldéhydes et acétones bromées résultant de l'action du brome sur les alcools de la série grasse. (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 753.)

Méthode d'analyse immédiate des extraits chlorophylliens. Nature de la chlorophyllane. (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1116.)

Des points de fusion des dissolvants comme limite inférieure des solubilités. (*Comptes rendus*, t. CXV, p. 950.)

1893.

Sur les aldéhydes des terpènes. (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 454.)

Action du chlorure de zinc sur le chlorocamphre; relation entre le camphre et le carvacrol. (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1136.)

Sur la saturation des azotes de la nicotine et sur une acétylnicotine. (*Comptes rendus*, t. CXVII, p. 170.)

La benzoylnicotine. (*Comptes rendus*, t. CXVII, p. 278.)

TITRES ET FONCTIONS.

1872. Attaché au laboratoire de M. Cahours.
1878. Répétiteur auxiliaire à l'École Polytechnique.
1880. Docteur ès Sciences.
1882. Répétiteur adjoint à l'École Polytechnique.
1884. Répétiteur titulaire à l'École Polytechnique.
1885. Professeur de Chimie générale à l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.

En 1883, l'Académie, sur le Rapport de M. Cahours, nous accorde le prix Jecker pour nos recherches de Chimie organique.

En 1888, présenté en seconde ligne par la Section de Chimie pour la place laissée vacante par le décès de M. Debray.

20714 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.